

УДК 538.975+539.23

УКПШ

№ держреєстрації № 0116U006813

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет (СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2; тел. (0542) 39-23-72, факс (0542) 33-40-58

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

д-р фіз.-мат. наук, професор

\_\_\_\_\_ А.М. Чорноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО–ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**Створення та оптимізація властивостей фоточутливих елементів на основі**

**плівок сульфідів (оксидів) олова та цинку ( $\text{SnS}_2/\text{SnS}$ ,  $\text{ZnO(S)}/\text{SnS}$ )**

**ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА ПІСЛЯРОСТОВОЇ**

**ОБРОБКИ ПЛІВОК СУЛЬФІДІВ(ОКСИДІВ) ОЛОВА ТА ЦИНКУ ( $\text{SnS}_2$ ,**

**$\text{SnS}$ ,  $\text{ZnO(S)}$ ,  $\text{Zn(Mg)}$ )**

(остаточний)

Начальник НДЧ

канд. фіз.–мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Науковий керівник НДР

канд. фіз.–мат. наук,

В.В. Косяк

2018

Рукопис закінчено 20 липня 2018 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ,

протокол від 27.06.2018 №9

## СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: кандидат фіз.–мат. наук, (2018.07.20)	В.В. Косяк Вступ, висновки, Розділи 1, 3, 4, 5, 6, 7
канд. фіз.–мат. наук (2018.07.20)	М.М. Колесник Висновки, Розділи 1, 2, 6, 7, оформлення
канд. фіз.–мат. наук (2018.07.20)	М.М. Іващенко Розділи 2, 3, 4
канд. фіз.–мат. наук (2018.07.20)	О.А. Доброжан Розділи 2, 3, 7
канд. фіз.–мат. наук (2018.07.20)	В.М. Латишев Розділи 2, 4
Аспірант (2018.07.20)	Я.В. Знаменчиков Розділи 1, 2, 6, 7, оформлення
Аспірант (2018.07.20)	А.А. Возний, Розділи 2, 4, 5, 6, 7 висновки
Аспірант (2018.07.20)	А.В. Шамардін Розділи 2, 3, 7
Аспірант (2018.07.20)	Ю.С. Єрьюменко Розділи 3, 5
Аспірант (2018.07.20)	С.М. Мальченков, Розділ 2
Студент (2018.07.20)	Р.Г. Храпай підрозділи 1.2, 2.1, 5.1 оформлення
Студент (2018.07.20)	О.О. Подопрігора підрозділи 2.2, 2.3, 5.2, 5.3, 5.4 оформлення
Студент (2018.07.20)	А.І. Фролов підрозділи 2.4, 2.5, 5.5, 6.5, 7.1 оформлення

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 95 стор., 38 рис., 10 табл., 127 літературних джерел.

SnS<sub>2</sub>, SnS, ПЛІВКИ, ТЕРМІЧНЕ ВИПАРОВУВАННЯ, СТРУКТУРА, ТЕРМІЧНИЙ ВІДПАЛ, ЛАЗЕРНЕ ОПРОМІНЕННЯ, ВАХ, ГЕТЕРОПЕРІХІД

**Об'єкт досліджень:** структурні, оптичні, електрофізичні властивості плівок сульфїду олова та гетеропереходів на їх основі. Вивчення основних робочих параметрів фотоелектронного перетворювача.

**Предмет досліджень:** вплив фізико-технологічних умов отримання на структурні властивості плівок сульфїду олова та гетеропереходів на їх основі.

**Мета роботи:** Покращення технології отримання однофазних плівок SnS<sub>2</sub> і SnS, шляхом удосконалення технологій термічного випаровування у КЗО (вакуумний метод). Розробка комплексних підходів до вивчення впливів умов одержання плівок на їх структурні властивості. В результаті це дасть можливість визначити оптимальні фізико-технологічні умови отримання високотекстурованих однофазних конденсатів з низьким рівнем мікрореформацій, малою концентрацією дефектів пакування та дислокацій в об'ємі зерен, придатних для приладового використання.

Числове моделювання основних експлуатаційних характеристик сонячних елементів (СЕ), виконаних на базі шару SnS з використанням програмного пакету SCAPS-3102.

Встановлення кореляції між структурно-фазовим станом плівок та їх оптичними та електрофізичними властивостями. Дослідження можливості покращення властивостей тонких шарів за допомогою післяростового термічного та лазерного відпалів. Отримання тонкоплівкових сонячних елементів на основі гетеропереходу SnS<sub>2</sub>/SnS та p-SnS/n-CdS методом випаровування в КЗО та визначення основних робочих параметрів фотоелектронного перетворювача, дослідження структури і фазового складу функціональних шарів, що входять до його складу.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	6
ВСТУП.....	7
1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $Sn_xS_y$ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ .....	8
1.1 Фізичні властивості та застосування плівок $Sn_xS_y$ .....	8
1.2 Методи отримання плівок $Sn_xS_y$ .....	10
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	12
2.1 Одержання плівок $Sn_xS_y$ та гетеропереходів методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі та їх післяростова обробка .....	12
2.2 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу зразків ...	14
2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень .....	15
2.4 Методика оптичних та електричних досліджень.....	17
2.5 Методика досліджень характеристик СЕ на основі гетеропереходів.....	18
3 ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПЛІВОК SNS.....	19
3.1 Методика числового моделювання .....	19
3.2 Результати та обговорення .....	21
4 СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $SNS_2$ .....	32
5 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛІВОК $SNS_2$ ТА ВПЛИВ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ .....	39
5.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок $SNS_2$ до та після відпалу ....	39
5.2 Структурні дослідження.....	41
5.3 Дослідження раманівських спектрів .....	43
5.4 Дослідження оптичних властивостей .....	44
5.5 Електричні властивості.....	49

6 ЛАЗЕРНИЙ ІНДУКОВАНИЙ ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД $\text{SnS}_2$ - $\text{SnS}$ ТА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ У ТОНКІЙ ПЛІВЦІ $\text{SnS}_2$ .....	50
6.1 Морфологія поверхні та хімічний склад.....	50
6.2 Дослідження структури .....	55
6.3 Раманівське дослідження .....	57
6.4 Оптичні властивості.....	64
6.5 Електричні властивості.....	68
7 ФОТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ ОТРИМАНИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ПЛІВОК $\text{SnS}$ .....	71
7.1 Фоточутливі гетероперехідні структури на основі трансформованих плівок $\text{SnS}$ .....	71
7.2 Фотоелектричні властивості СЕ на основі гетеропереходу $p$ - $\text{SnS}/n$ - $\text{CdS}$ , отриманого методом вакуумного випаровування в КЗО .....	74
7.2.1 Рентгеноструктурні дослідження .....	74
7.2.2. Дослідження раманівських спектрів .....	76
7.3 Електричні дослідження.....	77
ВИСНОВКИ.....	79
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	82

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм

ЗЗ – заборонена зона

ОКР – області когерентного розсіювання

СЕМ – скануючи електронна мікроскопія

AFM – атомно-силова мікроскопія

EDS – енергодисперсійний аналіз

СЕ – сонячний елемент

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ГП – гетероперехід

ІЧ – інфрачервоний

## ВСТУП

Бінарна система  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  має значний потенціал для дослідників, оскільки вони є потенційними кандидатами для оптоелектронних пристроїв, таких як фотоприймачі, сонячні елементи, тонкоплівкові транзистори та ін. [1-3].

Зокрема ширина забороненої зони сполуки  $\text{SnS}$  ( $E_g = 1,3$  eV) є близькою до оптимальної для ефективного перетворення сонячної енергії, одночасно сполука не містить рідкісних та екологічно небезпечних металів, які входять до складу традиційних поглинаючих шарів  $\text{CE} - \text{CdTe}$  та  $\text{CIGS}$ .

Оптична ширина забороненої зони для дисульфиду олова змінюється в діапазоні  $E_g = 2,12-2,44$  eV в залежності від методу отримання матеріалу [4-5678]. Матеріал  $\text{SnS}_2$  має  $n$ -тип провідності, великий коефіцієнт поглинання світла  $>10^4 \text{cm}^{-1}$  [7] та досить високу рухливість носіїв заряду  $\mu_n=18,3-230 \text{cm}^2/\text{V s}$  [4, 5, 9, 10]. Ці характеристики роблять його перспективним для використання у сенсорній техніці та тонко плівкових сонячних технологіях.  $\text{SnS}_2$  може розглядатися як альтернативний матеріал для заміни на традиційний віконний шар  $\text{CdS}$ . Крім цього сполука не токсична, її елементи ( $\text{Sn}$  та  $\text{S}$ ) дешеві та широко поширені у природі.

**Актуальність теми.** На даний момент не існує чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання та післяростової обробки плівок сполук сульфідів олова на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості. Саме це суттєво уповільнює розробку ефективних фоточутливих приладів мікроелектроніки виготовлених з використанням даних сполук та пояснює порівняно низьку ефективність сонячних перетворювачів їх на основі. Оптимізація технології отримання та післяростової обробки плівок сполук сульфідів олова надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації фотогенерованих вільних носіїв заряду та покращить електричні характеристики шарів.

# 1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $\text{Sn}_x\text{S}_y$ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

## 1.1 Фізичні властивості та застосування плівок $\text{Sn}_x\text{S}_y$

Бінарна система  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  має значний потенціал використання в оптоелектроніці та геліоенергетиці. Зокрема, сполука  $\text{SnS}_2$  *n*-типу провідності є перспективним матеріалом для створення віконних шарів СЕ через високу рухливість носіїв заряду і широку заборонену зону 2,24 еВ [1–23]. У той же час напівпровідникова сполука  $\text{SnS}$ , що має провідність *p*-типу, має унікальні властивості, які обумовлюють її застосування в геліоенергетиці, як поглинаючий шар фотоперетворювачів, замість традиційних шарів  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CuInSe}_2$  (CIS), та  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  (CIGSS) [11, 12]. Це обумовлено тим, що цей матеріал має близьке до оптимуму Шоклі-Квайсера значення ширини забороненої зони ( $E_g=1,35$  еВ) та високий коефіцієнт поглинання світла ( $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup>) [12]. Саме тому теоретична ефективність СЕ на основі шарів  $\text{SnS}$  може досягати 32%. Іншими важливими перевагами сполуки  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  є низька вартість компонентів, широка розповсюдженість у земній корі та їх не токсичність [2]. Також протилежний тип провідності матеріалу  $\text{SnS}$  та  $\text{SnS}_2$  відкриває можливості для формування гетероструктур *p*- $\text{SnS}/n$ - $\text{SnS}_2$ . Незважаючи на це максимальна ефективність СЕ на основі  $\text{SnS}$  у наш час становить тільки 4,4% [13]. Такий низький ККД пояснюється низькою структурною якістю синтезованого матеріалу за рахунок утворення дефектів різного типу та сторонніх фаз (включаючи оксидні), які є ефективними рекомбінаційними центрами для генерованих світлом нерівноважних носіїв заряду.

Сполука  $\text{SnS}$  має орторомбічну кристалічну структуру яка представлена на рис. 1.1.



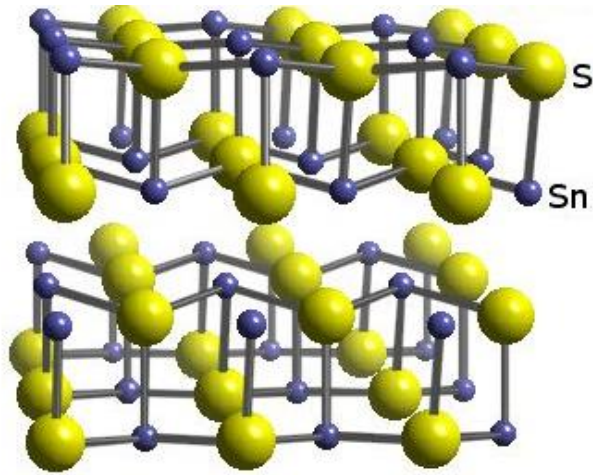


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура сполуки SnS.

Параметрами елементарної комірки сульфідру олова складають:  $a = 0,385$ ,  $b = 1,142$  та  $c = 0,438$  нм. Початкова температура плавлення становить  $T_s = 1153$  К. Матеріал у природі зустрічається чорно-коричневого або сірого кольорів. В той час як сполука  $\text{SnS}_2$  має гексагональну структуру (рис.1.2) з параметрами елементарної комірки  $a=0.3637$  нм;  $c=0.5743$  нм.

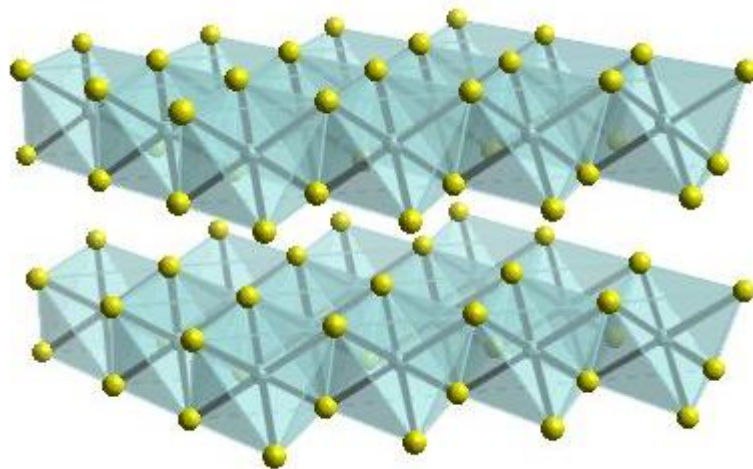


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура сполуки  $\text{SnS}_2$ .

Температура плавлення матеріалу складає  $T_{\text{п}} = 873$  К. Колір матеріалу – жовтий.

## 1.2 Методи отримання плівок $\text{Sn}_x\text{S}_y$

### 1.2.1 Метод спів-випарування для отримання плівок $\text{Sn}_x\text{S}_y$

В роботі [14] тонкі плівки SnS виготовлялись методом спів-випарування компонентів на скляних підкладках при температурі що змінювалася від 473 К до 673 К.

Система осадження містить камеру під'єднану до вакуумної системи, що дозволяє працювати у вакуумі  $10^{-4}$  Па, два човники (для випарування Sn і S) і прилад для вимірювання товщини (Max-tec TM-400) з кварцовим кристалом. Температуру підкладки контролювали за допомогою контролера Eurotherm 900C PID. Товщину плівки S не вимірювали оскільки сірка не конденсується на кварц в умовах росту плівок SnS. Хімічний склад плівок SnS визначався температурою випарування та/або співвідношенням потоків сірки та олова, які випарувались.

Для визначення оптимальних умов конденсації, плівки SnS отримували у широкому діапазоні температури підкладки та швидкості осадження (параметри зазначені у таблиці 1.1).

Вплив режимів осадження на значення оптичної ширини забороненої зони шарів і структурно-фазові особливості конденсатів були визначені за допомогою вимірювання спектрів пропускання і дослідження рентгено-структурного аналізу (РСА), які здійснювалися за допомогою спектрофотометра VIS -IR Oriel і дифрактометра Shimadzu 6000.

Оптичні константи (показник заломлення  $n$ , коефіцієнт поглинання, ширина забороненої зони  $E_g$ ) фаз SnS та SnS<sub>2</sub> визначались із спектральних вимірювань шляхом числових розрахунків. Тип провідності плівок SnS визначався за допомогою термоелектричного методу.

Таблиця 1.1 – Діапазон зміни параметрів осадження плівок SnS при спільному випаровуванні компонентів

Параметри осадження	Діапазон
Температура підкладки (К)	473-673
Температура випаровування S (К)	423-4430
Швидкість осадження Sn (нм/с)	0,07-0,25
Відношення маси S до маси Sn	2-20

### 1.2.2 Метод термічного вакуумного випаровування у КЗО для отримання плівок SnS<sub>2</sub>

В роботі [15] авторами були отримані шари SnS<sub>2</sub> при різних температурах випарника. В якості вихідного матеріалу, для отримання шарів дисульфиду олова, була використана шихта SnS<sub>2</sub>, випаровування якої здійснювалось при температурах випарника  $T_e = 853$  та  $923$  К. Шари були отримані на скляні підкладки. Відстань між випарником та підкладкою становила 0,5 см. Час осадження шарів складав 1 год. Температура підкладки змінювалась в діапазоні  $T_s = 633 - 763$  К. Отримання шарів відбувалось в інертному газі N<sub>2</sub> для того, щоб уникнути їх окиснення. Було встановлено, що хімічний склад шару отриманого при  $T_e = 853$  К був близький до стехіометричного та його ширина забороненої зони складала 2.08 еВ, що типовою для сполуки SnS<sub>2</sub>. До того ж отриманий шар був полікристалічним.

Основними недоліками даного рішення є тривалий час отримання шарів (1 год.).

## 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1 Одержання плівок $\text{Sn}_x\text{S}_y$ та гетеропереходів методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі та їх післяростова обробка

Як було показано вище, існують різні методи отримання тонко-плівкових структур, але метод термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі має серед них ряд переваг, оскільки може бути використаний для отримання високоякісних плівкових сполук  $\text{A}_4\text{B}_6$ , придатних для приладового використання.

Напівпровідникові шари  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$  були отримані методом термічного вакуумного випаровування відповідної стехіометричної шихти у КЗО на скляні підкладки покриті струмопровідним шаром ІТО ( $\text{SnO}_2+\text{In}_2\text{O}_3$ ). Підкладки перед осадженням плівок попередньо очищались в ультразвуковій ванні у розчині етилового, ізопропілового спиртів, ацетону та деіонізованої води протягом 10 хв в кожному. Осадження шарів проводилось у вакуумній установці ВУП-5М при тиску залишкових газів у камері не більше ніж  $5 \cdot 10^{-4}$  Па. Температура підкладки та випарника змінювались з метою визначення оптимальних умов отримання якісних плівок. Схематичне зображення та 3-d модель системи для випаровування шихти дисульфідіду олова представлена на рис. 2.1. [16].

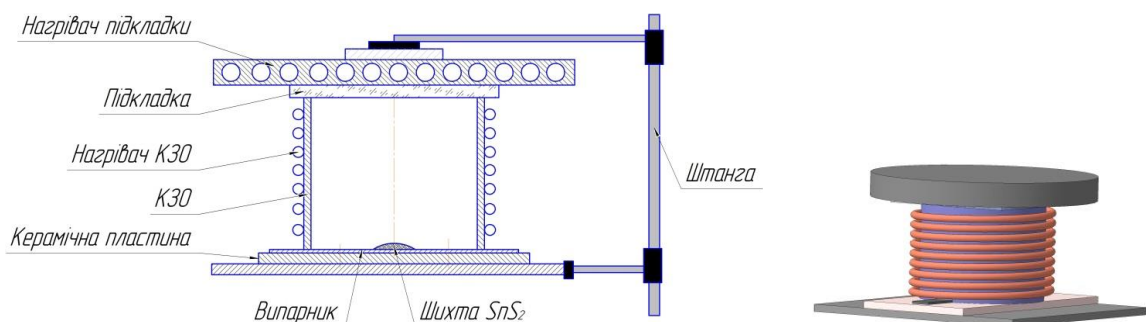


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення та 3-d модель системи для випаровування сполуки  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ .

Плівки  $\text{CdS}$  для віконного шару  $\text{SE}$  були отримані випаруванням в КЗО шихти напівпровідникової чистоти. Випаровування проводилось при

температурі  $T_e = 700$  °С. Температура конденсації складала  $T_s = 450$  °С. Час нанесення шарів становив  $t = 3$  хв. Більш докладно методика отримання напівпровідникових шарів описана в [17].

З метою покращення контролю умов отримання тонких плівок проведена модернізація системи для їх отримання у КЗО, зокрема було розроблено багатоканальний пристрій для контролю та індикації температурних режимів отримання плівок. Схематичне зображення системи представлено на рис. 2.2.

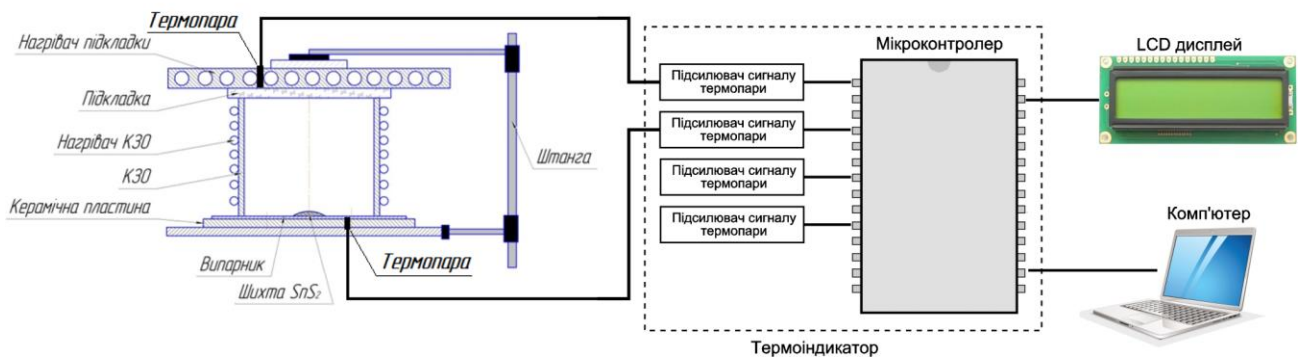


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення пристрою для контролю та індикації температурних режимів.

Для отримання гетеропереходу на підкладку з попередньо нанесеним шаром CdS у подальшому був осаджені плівки сульфїду (дисульфїду) олова при температурі випаровування  $T_e = 725$  °С та температурі конденсації  $T_s = 250$  °С. В якості вихідного матеріалу використовувалась стехіометрична шихта SnS або SnS<sub>2</sub>. Осадження проводилось протягом  $t = 2$  хв. Після цього на поверхню SnS (SnS<sub>2</sub>) методом відкритого термічного випаровування у вакуумі наносились струмознімальні олов'яні або алюмінієві контакти.

Також були отримані зразки гетеропереходів з наступною структурою: плівки SnS, отримані при 400 С на скляні підкладки, покриті металевим струмопровідним шаром Мо або Ті. Методом Chemical Bath Deposition було отримано 50 нм CdS на SnS, після чого методом магнітронного розпилення на поверхню структури отримані струмознімальні верхні контакти з і-ZnO та ZnO легованого Al.

Відпал зразків проводився у вакуумі при температурах 300, 400, 500 та 600 °С протягом 30, 60 та 90 хв для кожної з температур. Вакуум під час термічної обробки зразків становив  $10^{-4}$  Па. Для зручності ми призначили короткі імена для зразків, що містять відповідні умови відпалу. Наприклад, S300-30 означає, що зразок було відпалено при 300° С протягом 30 хв.

Лазерне опромінення зразків SnS<sub>2</sub> проводилось на повітрі з використанням другої гармоніки Nd:YAG лазера ( $\lambda=532$  нм). Опромінення зразків здійснювалось за допомогою лазерного випромінювання з різною інтенсивністю ( $I_1 = 8,5$  МВт/см<sup>2</sup> та  $I_2 = 11,5$  МВт/см<sup>2</sup>). Сканування поверхні зразка проводиться при постійній швидкості  $1,6 \cdot 10^{-4}$  м/с сфокусованим лазерним пучком (діаметр плями  $1,5 \cdot 10^{-3}$  та  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м для інтенсивності  $I_1$  і  $I_2$ , відповідно) та часом імпульсу 4 нс [18].

## 2.2 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу зразків

Морфологія поверхні та хімічний склад отриманих зразків був досліджений за допомогою скануючого електронного мікроскопа (FEI Nova NanoSEM 650 Schottky) з інтегрованим енергодисперсійним спектрометром (EDS). Для дослідження хімічного складу плівок були використані наступні параметри: прискорююча напруга – 15 кВ, дозвіл детектора – 125,4 еВ, робоча відстань – 7 мм та розмір плями – 5,5. Розрахунок концентрації при цьому проводився не менше ніж у десяти точках на поверхні зразка та на його зрізі з подальшим усередненням результатів. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left( \sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.1)$$

де  $A_i$  - атомна вага  $i$ -го елемента ( $A_S = 23,066$ ;  $A_{Sn} = 118,71$ ),  $C_i$  - атомні та масові концентрації  $i$ -го елемента. Для оцінювання відхилення складу плівок від стехіометрії використовувалося відношення  $C_S/C_{Sn}$ .

Дослідження поверхні не відпалених і відпалених плівок проводились за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-MDT (AFM). Всі вимірювання проводилися в режимі напівконтакту. Проаналізовано середньоквадратичну шорсткість поверхні (RMS) зразків.

### 2.3 Методика рентгеноструктурних досліджень

Визначення структурно-фазового стану плівок дисульфиду олова проводилися з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultim+ при  $K\alpha$ -випромінюванні мідного анода та на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07. Система автоматизації ДРОН-4 заснована на мікропроцесорному контролері, який забезпечує управління гоніометром ГУР-9 і передачу даних у цифровому вигляді на ПК. При зйомці використовувалося випромінювання  $CuK\alpha$  (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування по Бреггу-Брентано  $\theta-2\theta$  ( $2\theta$  – брегговський кут). Значення сили струму і напруги на рентгенівській трубці становили 20 мА і 40 кВ. Зйомка зразків проводилася в режимі безперервної реєстрації (швидкість –  $1^\circ / \text{хв}$ ), діапазон кутів  $2\theta$  від  $10^\circ$  до  $80^\circ$ . Експериментальні результати передавалися безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin для попередньої обробки. Ідентифікація кристалічних фаз проводилася співставленням міжплощинних відстаней та інтенсивності ліній на дифрактограмах від досліджених зразків та еталону JCPDS та за допомогою програмного забезпечення Match! та використання бази даних Crystallography Open Database (COD) [19].

Сталі ґратки  $a$ ,  $c$  були знайдені методом Нельсона – Ріллі та розраховані за формулами:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.2)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}. \quad (2.3)$$

Лінійна апроксимація отриманих точок проводилася з використанням методу найменших квадратів за допомогою програмного пакету Origin. Описаний метод дозволяє знайти сталі ґратки матеріалу з точністю 0,002% та 0,001%.

Середній розмір ( $L$ ) областей когерентного розсіювання (ОКР) був визначений за уширенням дифракційних ліній. Для розрахунку була використана формула Дебая-Шеррера [20]:

$$L = \frac{0,94 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta}, \quad (2.4)$$

де  $\lambda$  - довжина монохроматичної хвилі,  $b$  – фізична ширина піку на половині висоти лінії,  $\theta$  - кут дифракції.

Методикою Харріса оцінювалася текстура плівок [20]. При цьому полюсна густина розраховувалася за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (2.5)$$

де  $I_i, I_{0i}$ , - інтегральні інтенсивності  $i$ -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону;  $N$  - кількість ліній, що присутні на рентгенограмі.

Після цього будувалися залежності  $P_i - (hkl)$  та  $P_i - \varphi$ , де  $\varphi$  - кут між віссю текстури та перпендикуляром до різних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах,  $(hkl)$  – індекси Міллера.

Орієнтаційний фактор був розрахований за формулою:



$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2} \quad (2.6)$$

## 2.4 Методика оптичних та електричних досліджень

Раманівські спектри знімалися за допомогою мікро-раманівського спектрометра Renishaw InVia90V727 при кімнатній температурі. Вимірювання спектрів для CdS та SnS проводилось в частотному інтервалі 80-2000  $\text{см}^{-1}$ . В якості джерела монохроматичного збуджуючого світла використовувався аргоновий зелений ( $\lambda = 514$  нм) лазер. Фіксація сигналів проводилась за допомогою ПЗЗ-камери. Калібровка приладу проводилась за лінією 520  $\text{см}^{-1}$  кремнієвого еталону. Енергія збудження та час експозиції при вимірюванні встановлювались таким чином, щоб можна було отримати достатній сигнал, при цьому не пошкодивши зразок.

Спектри оптичного пропускання та відбивання знімалися на спектрофотометрі Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжин хвиль  $\lambda = (300-1500)$  нм. Коефіцієнт поглинання ( $\alpha$ ) визначали з спектра пропускання (T) та відбивання (R) за наступним співвідношенням, наведеним у [21]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{R^2} \left( -\frac{(1-R)^2}{2T} + \left( \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.7)$$

де  $d$  - товщина плівки.

Вимірювання темної та світлової ВАХ структур сендвіча ITO/Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/Sn (Al), ITO/CdS/SnS, Mo/SnS/CdS проводили за допомогою піко-амперметра Keithley M 6487.

## 2.5 Методика досліджень характеристик СЕ на основі гетеропереходів

Для визначення основних робочих характеристик СЕ (напруги холостого ходу  $V_{oc}$ , густини струму короткого замикання  $J_{sc}$ , фактору заповнення вольт-амперної характеристики ( $FF$ ) і коефіцієнту корисної дії  $\eta$ ) були зняті його темнові та світлові ВАХ. Дослідження проводились при кімнатній температурі.

При вимірюванні світлових ВАХ використовувався симулятор сонячного світла. Використання світлодіодного симулятора з різними світлодіодами дозволило створити світловий потік з параметрами та спектром, аналогічними сонячному випромінюванню у наземних умовах.

З вихідних ВАХ було визначено напругу холостого ходу  $V_{oc}$  та струм короткого замикання  $I_{sc}$ .

Фактор заповнення ВАХ розраховувався за наступним співвідношенням

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc} V_{oc}}, \quad (2.8) \square$$

де  $P_{\max}$  – максимальна потужність СЕ.

$I_{sc}$  розраховували, використовуючи наступний вираз:

$$J_{sc} = I_{sc} / S, \quad (2.9)$$

де  $S$  – площа контакту

Ефективність ФЕП визначалася з використанням відомого виразу

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}, \quad (2.10)$$

де  $P_{in}$  – потужність світлового потоку при освітленні СЕ, яка складала  $100 \text{ мВт/см}^2$ .

### 3 ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПЛІВОК SnS

#### 3.1 Методика числового моделювання

Світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ) та залежності “квантова ефективність – довжина хвилі” (QE) були змодельовані з використанням програмного пакету SCAPS-3102 [22, 24, 25]. Процес моделювання був оснований на використанні рівняння Пуассона:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_r}(p(x) - n(x) + N_D - N_A + \rho_p - \rho_n), \quad (3.1)$$

де  $\psi$  – електростатичний потенціал;  $e$  – заряд електрона;  $\varepsilon_r/\varepsilon_0$  – відносна діелектрична стала;  $p, n$  – концентрації дірок та електронів;  $N_D$  ( $N_A$ ) – домішки донорного (акцепторного) типів;  $\rho_p$  ( $\rho_n$ ) – енергетичні розподіли електронів та дірок в матеріалі [26].

Рівняння неперервності для електронів та дірок, відповідно, приведені нижче:

$$\frac{d}{dx}J_n(x) - e\frac{\partial n(x)}{\partial t} - e\frac{\partial \rho_n}{\partial t} = G(x) - R(x), \quad (3.2)$$

$$\frac{d}{dx}J_p(x) + e\frac{\partial p(x)}{\partial t} + e\frac{\partial \rho_n}{\partial t} = G(x) - R(x), \quad (3.3)$$

де  $J_n$  та  $J_p$  – густини струмів для електронів та дірок;  $G(x)$  та  $R(x)$  – значення для генерації електронно-діркових пар та їх рекомбінації, відповідно [26].

Програмний пакет SCAPS дозволяє чисельно змоделювати світлові та темнові ВАХ та залежності EQ. Окрім того, в даному програмному пакеті можливе врахування процесів рекомбінації в глибоких рівнях та їх заповнення, які описуються формалізмом Шоклі-Ріда-Холла. Рекомбінаційні рівні на гетеро-межах можуть бути розраховані з використанням розширеного формалізму

Шоклі-Ріда-Холла, пов'язаного з рекомбінацією електронів між енергетичними станами гетеро-переходів та енергетичними зонами (валентною зоною та зоною провідності, відповідно). У пакеті SCAPS стани інтерфейсів (гетеро-меж) можуть бути розподілені за енергетичними рівнями. Інтерфейс «метал-напівпровідник» (контакт-шар) реалізується застосуванням термічної емісії носіїв заряду (теорія Бете) [26].

Схематична структура розробленого СЕ на базі SnS/SnS<sub>2</sub>(ZnS)/ІТО приведена на Рис. ІТО (індій-олово-оксид) був обраний нами в якості верхнього струмопровідного шару завдяки електронному типу провідності високому значенню коефіцієнта оптичного пропускання [24].

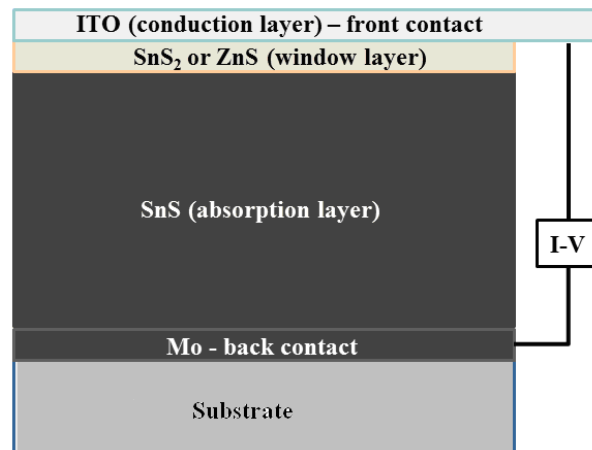


Рисунок 3.1 – Схематична структура змодельованого СЕ.

Перед початком процесу моделювання необхідно обрати вхідні базові параметри, такі як: товщини поглинаючого, віконного та струмопровідного шарів ( $d$ ), значення ширини ЗЗ ( $E_g$ ) шарів, їх спорідненості електронів ( $\chi$ ) та діелектричні сталі ( $\epsilon/\epsilon_0$ ), рухливості електронів ( $\mu_n$ ) та дірок ( $\mu_p$ ), їх ефективні маси ( $m_n/m_0$  та  $m_p/m_0$ , відповідно), густини станів у зоні провідності ( $N_C$ ) та валентній ( $N_V$ ) зоні, тощо [24].

Основні базові параметри, використані для моделювання приведені в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Базові параметри для моделювання

Шар	SnS	SnS <sub>2</sub>	ZnS	ITO
Параметри				
$E_g$ , eВ	1.34	2.24	3.68	3.68
$X$ , eВ	4.20	4.24	4.45	4.80
$\varepsilon/\varepsilon_0$ , в.о.	16.00	6.19	8.30	8.90
$N_C$ , см <sup>-3</sup>	$8.90 \cdot 10^{18}$	$5.10 \cdot 10^{17}$	$6.34 \cdot 10^{18}$	$5.20 \cdot 10^{18}$
$N_V$ , см <sup>-3</sup>	$1.00 \cdot 10^{18}$	$2.24 \cdot 10^{18}$	$1.46 \cdot 10^{19}$	$1.00 \cdot 10^{18}$
$\mu_n$ , см <sup>2</sup> /с	100	50	30	10
$\mu_p$ , см <sup>2</sup> /ч	25	20	7	10
$m_n/m_0$	-	0.21	0.40	0.30
$m_p/m_0$	0.50	-	-	-

Процес моделювання проводився з використанням таких стартових початкових умов: кліматична зона сонячного випромінювання АМ 1.5; три з чотирьох (товщина SnS, товщина SnS<sub>2</sub>{ZnS}, товщина ITO, робоча температура) параметрів моделювання мали фіксоване значення, в той час, як один з них - змінювався.

### 3.2 Результати та обговорення

Товщина базового (поглинаючого) шару є важливим робочим параметром для СЕ завдяки поглинання носіїв заряду та імовірності підвищення внаслідок цього ефективності фотоперетворення [24].

На рисунку 3.2 та в таблиці 3.2 представлені результати моделювання СЕ на базі структур SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO та SnS/ZnS/ITO як функції зміни товщини поглинаючого шару. В якості стартової умови, товщини двох інших шарів складала –  $d_{SnS_2(ZnS)} = 25$  нм,  $d_{ITO} = 25$  нм; робоча температура була 300 К.

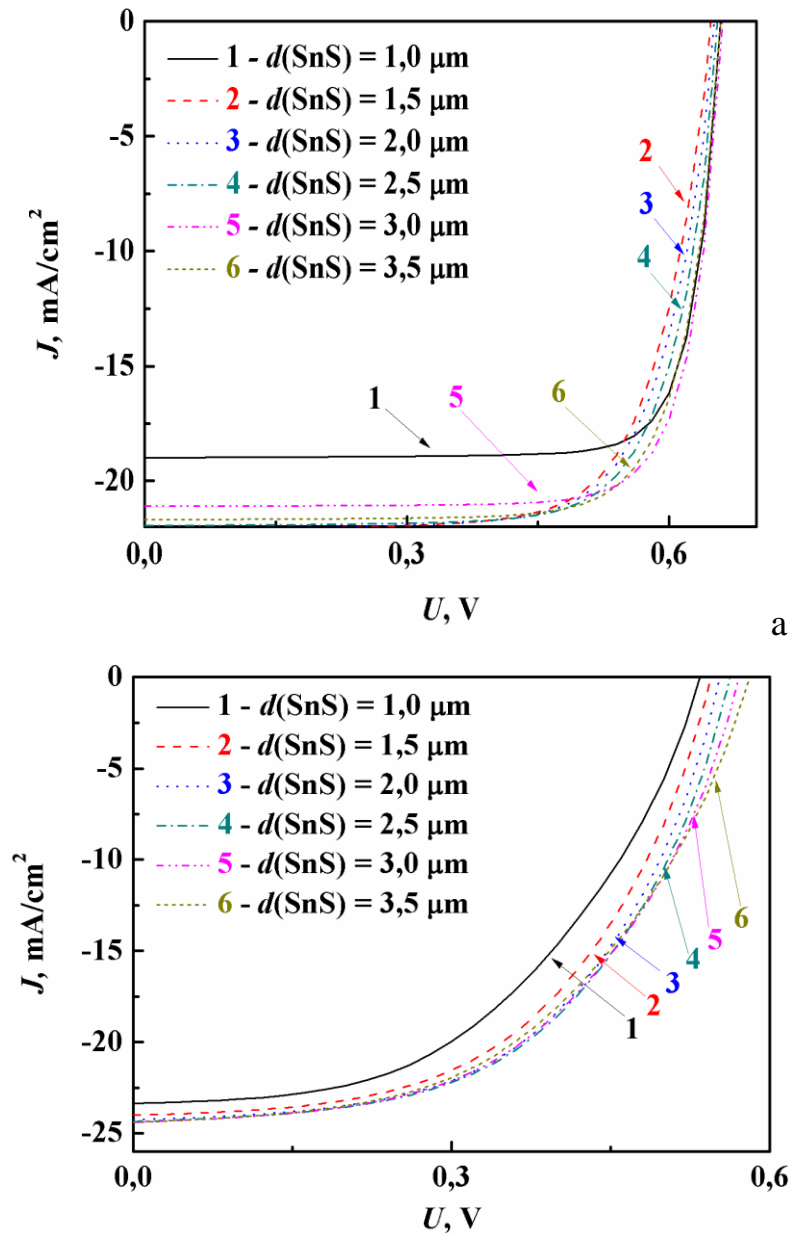


Рисунок 3.2 – Світлові ВАХ СЕ зі структурою SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO (а) та SnS/ZnS/ITO (б) при різних значеннях товщини поглинаючого шару SnS.

Аналіз ВАХ показав, що в обох випадках спостерігалось при підвищенні товщини шару SnS з 1.0 до 3.5 мкм – напруга холостого ходу  $U_{oc}$  незначно коливалася ( $U_{oc} = 0.65-0.66$  В у випадку SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO та  $U_{oc} = 0.53-0.58$  В у випадку SnS/ZnS/ITO); густина струму короткого замикання спочатку значно збільшувала своє значення – з 18.99 мА/см<sup>2</sup> до 22.17 мА/см<sup>2</sup> потім дещо зменшувалась до 21.68 мА/см<sup>2</sup> у випадку SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO; у випадку SnS/ZnS/ITO  $J_{sc}$  підвищувалась з 23.36 мА/см<sup>2</sup> до 24.39 мА/см<sup>2</sup>, при збільшенні товщини поглинаючого шару.

Таблиця 3.2 – Робочі характеристики СЕпри різних значеннях товщини SnS

$d$ , нм	$U_{oc}$ , В	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$ , %	$\eta$ , %
SnS/SnS <sub>2</sub> /ITO				
1000	0.66	18.99	80.91	10.13
1500	0.65	22.17	71.80	10.32
2000	0.65	22.09	72.62	10.47
2500	0.66	21.94	74.16	10.68
3000	0.66	21.10	79.05	11.02
3500	0.66	21.68	76.48	10.93
SnS/ZnS/ITO				
1000	0.53	23.36	49.60	6.19
1500	0.54	24.00	53.78	7.03
2000	0.55	24.24	54.98	7.38
2500	0.56	24.34	54.36	7.44
3000	0.57	24.38	52.95	7.38
3500	0.58	24.39	51.15	7.25

У обох випадках спостерігалася складна зміна значення к.к.д.: у випадку SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO к.к.д. при збільшенні товщини шару SnS з 1.0 мкм до 3.0 мкм збільшував своє значення з 10.13 % до 11.02 %, після цього, при подальшому зростанні товщини шару SnS до 3.5 мкм  $\eta$  дещо зменшував своє значення до 10.93 %. Схожих вигляд залежностей спостерігався у випадку СЕ на базі SnS/ZnS/ITO де значення к.к.д. спочатку збільшувалося з 6.19 % до 7.44 %, а потім дещо зменшувалося до 7.25 %. Даний ефект може бути викликаний максимальним поглинанням сонячного випромінювання при товщині поглинаючого шару SnS: 3.0 мкм у випадку SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO та 2.5 мкм у випадку SnS/ZnS/ITO. При даних значеннях товщин кількість генерованих електронно-діркових пар досягає стану насичення. Подальше збільшення товщини поглинаючого шару призводить до збільшення значення опору даного шару [23]. То, як результат проведеного моделювання, було встановлені оптимальні значення товщин шару SnS - 3.0 мкм (SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO) та 2.5 мкм (SnS/ZnS/ITO), які були використані в подальших розрахунках. Неспівпадіння у значеннях товщин для різних типів СЕ можна пояснити різними площами генерації носії заряду та значеннями енергетичних зон [27, 28].

На рисунку 3.3 та в таблиці 3.3 приведені результати моделювання СЕ при різних товщинах віконних шарів, яка є важливим робочим параметром, так як природа віконного шару може суттєво впливати на кількість світлового випромінювання, яке потрапить на поглинаючий шар [24].

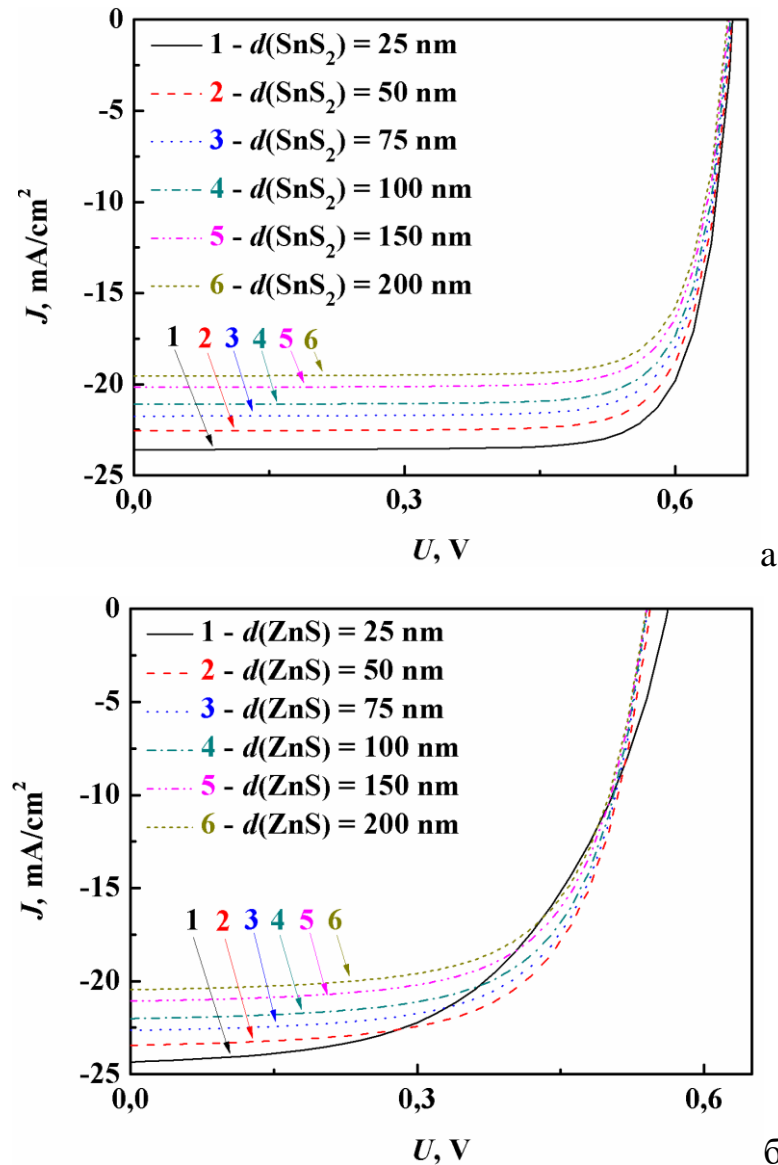


Рисунок 3.3 – Світлові ВАХ СЕ зі структурою SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO (а) та SnS/ZnS/ITO (b) при різних товщинах віконних шарів SnS<sub>2</sub> (ZnS).

Було встановлено, що у випадку СЕ SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO значення  $U_{oc}$  для шару SnS<sub>2</sub>, який змінював своє значення з 25 до 200 нм, не змінювалося (0.66 В). Окрім того, у випадку СЕ SnS/ZnS/ITO при тій же динаміці зміни товщини віконного шару значення  $U_{oc}$  незначно зменшувалося з 0.56 В до 0.53 В. У обох



випадках при збільшенні товщини віконного шару значення  $J_{SC}$  дещо зменшувалися з 23.54 мА/см<sup>2</sup> до 19.54 мА/см<sup>2</sup> (SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO) та з 24.34 мА/см<sup>2</sup> до 20.45 мА/см<sup>2</sup> (SnS/ZnS/ITO). К.к.д. змодельованих СЕ у обох випадках дещо зменшувався при підвищенні товщини віконного шару. Даний ефект можна пояснити збільшенням рівня поглинання фотонів у віконному шарі при збільшенні його товщини [24].

Необхідно відмітити, що отримання суцільних плівок SnS<sub>2</sub> або ZnS при товщинах, менших за 25 нм є надзвичайно складною задачею, тому процес моделювання віконного струмопровідного шарів при товщинах, менших за 25 нм – не проводилося.

Таблиця 3.3 – Робочі характеристики СЕ при різних товщинах віконних шарів SnS<sub>2</sub> (ZnS)

$d$ , нм	$U_{OC}$ , В	$J_{SC}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$ , %	$\eta$ , %
SnS/SnS <sub>2</sub> /ITO				
25	0.66	23.54	79.30	12.42
50	0.66	22.55	79.20	11.84
75	0.66	21.74	79.12	11.39
100	0.66	21.10	79.05	11.02
150	0.66	20.16	78.96	10.50
200	0.66	19.54	78.91	10.15
SnS/ZnS/ITO				
25	0.56	24.34	54.36	7.44
50	0.54	23.44	64.86	8.26
75	0.54	22.64	65.72	8.05
100	0.53	22.00	65.66	7.81
150	0.54	21.07	65.46	7.45
200	0.54	20.45	65.32	7.21

Були одержані значення товщин віконних шарів, оптимальні для подальшого моделювання, які склали: у випадку SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO – 25 нм; у випадку SnS/ZnS/ITO – 25 нм, відповідно. Ці дані використовувалися в подальшому.

На рисунку 3.4 та у таблиці 3.4 представлені результати моделювання СЕ при різних товщинах струмопровідного шару ІТО.

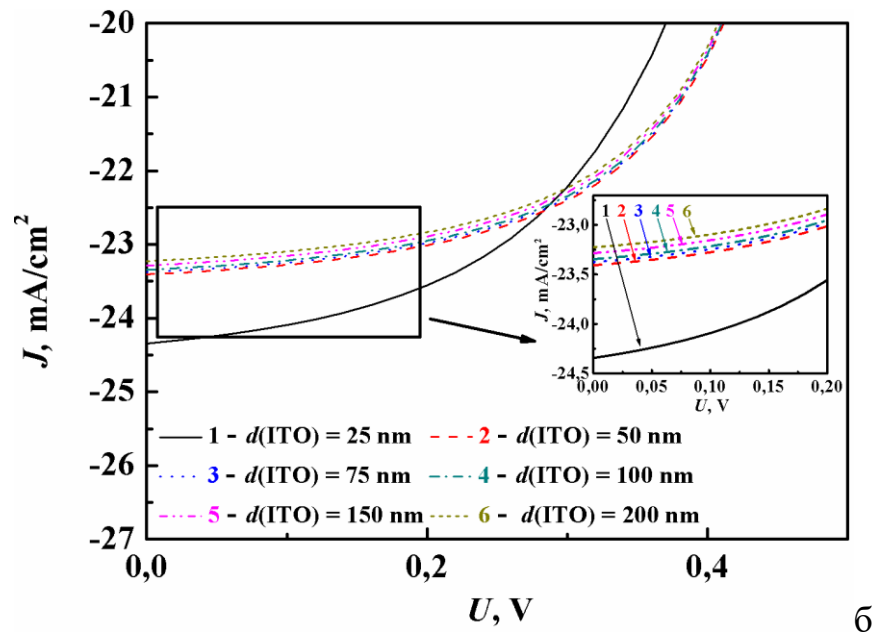
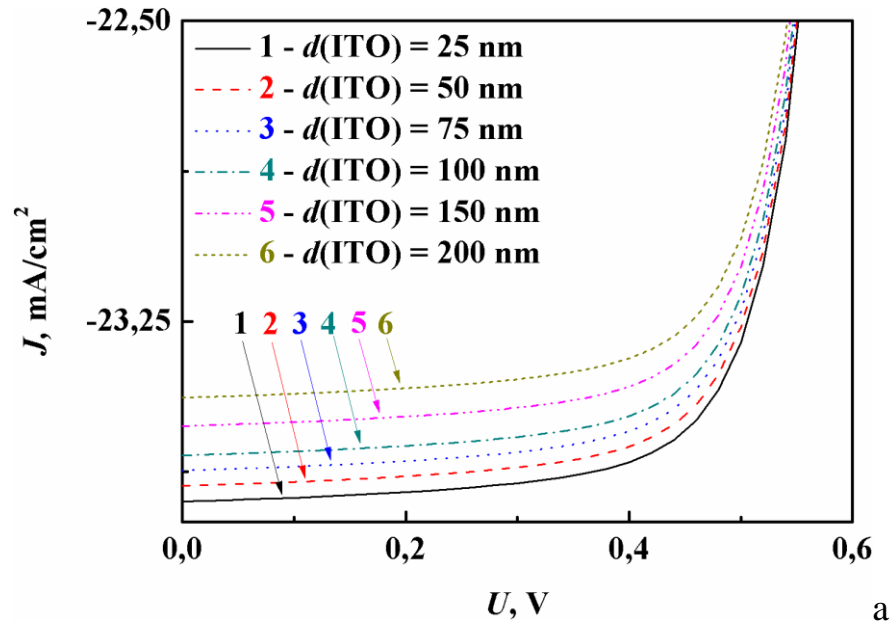


Рисунок 3.4 – Світлові ВАХ СЕ зі структурою SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO (a) та SnS/ZnS/ITO (b) при різних товщинах струмопровідного шару.

Таблиця 3.4 – Робочі характеристик СЕ при різних товщина струмопровідного шару

$d$ , нм	$U_{oc}$ , В	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$FF$ , %	$\eta$ , %
SnS/SnS <sub>2</sub> /ITO				
25	0.66	23.70	79.30	12.49
50	0.66	23.66	79.31	12.47
75	0.66	23.62	79.30	12.44
100	0.66	23.58	79.30	12.42
150	0.66	23.51	79.29	12.38
200	0.66	23.44	79.29	12.34
SnS/ZnS/ITO				
25	0.56	24.34	54.36	7.44
50	0.54	23.41	64.87	8.25
75	0.54	23.38	64.88	8.24
100	0.54	23.35	64.89	8.23
150	0.54	23.28	64.91	8.21
200	0.54	23.23	64.92	8.19

Було встановлено, що в обох випадках значення  $\eta$  при збільшенні товщини шару ІТО з 25 нм до 200 нм у незначній мірі змінювалося – дещо зменшувалося у випадку СЕ SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO; дещо збільшувалося у випадку СЕ SnS/ZnS/ITO. У обох випадках зміна  $\Delta\eta \leq 0.5$  %. Даний дозволяє використовувати в подальшому струмопровідний шар ІТО з мінімальною товщиною – 25 нм внаслідок того, що у складі сполуки в наявності є рідкий у земній корі елемент (In).

Отже, були встановлені оптимальні параметри осадження для шару ІТО:  $d_{ITO} = 25$  нм for SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO та  $d_{ITO} = 25$  нм для SnS/ZnS/ITO.

В процесі експлуатації СЕ можуть нагріватися при їх опроміненні сонячним світлом. Даний ефект може внести суттєвий вплив на робочі характеристики СЕ. Тому, нами був досліджений вплив робочої температури СЕ на їх робочі характеристики в межах 290-340 К з оптимізованими раніше товщина ми шарів. Результати моделювання представлені на рисунку 3.5 та у таблиці 3.5.

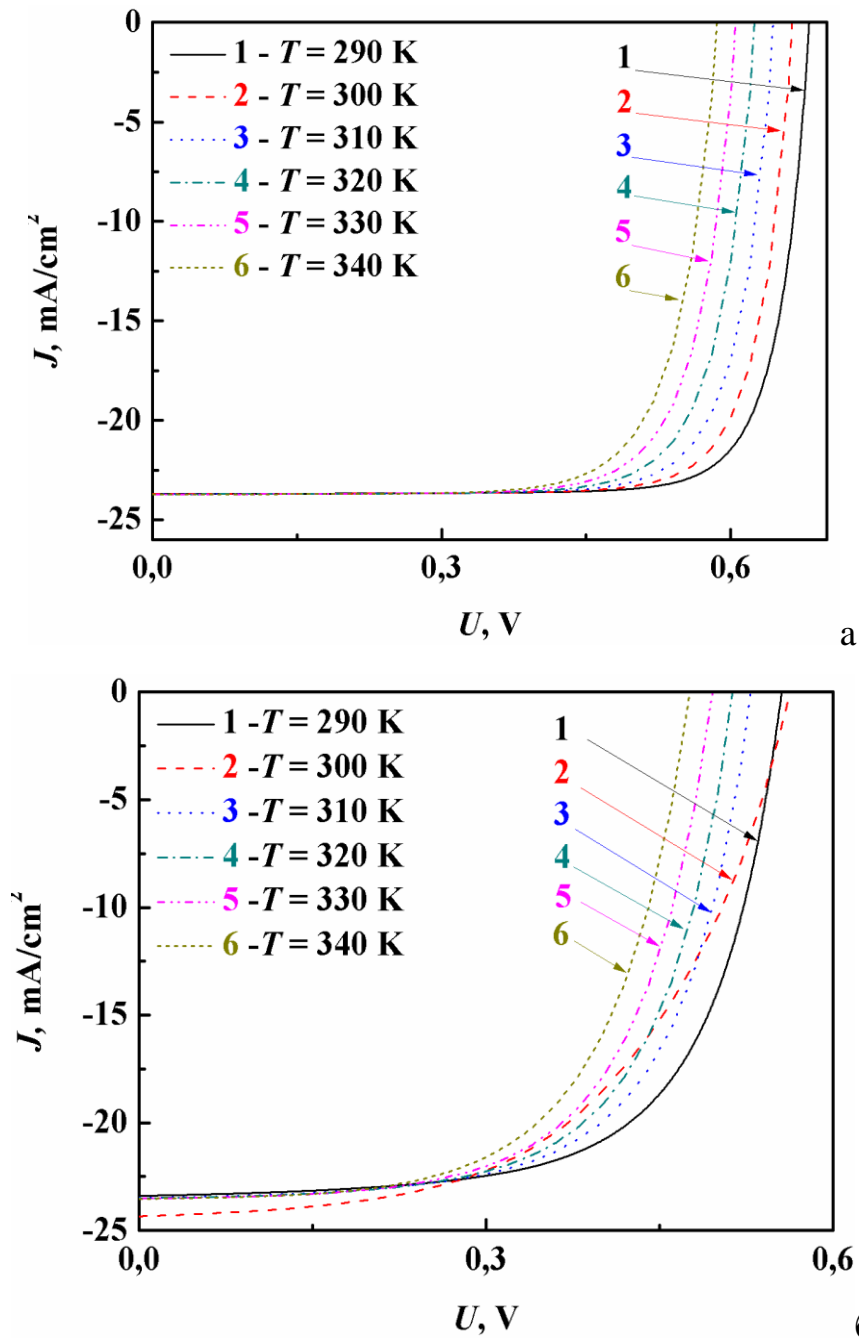


Рисунок 3.5 – Світлові ВАХ СЕ зі структурою SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO (a) та SnS/ZnS/ITO (b) при різних робочих температурах фотоперетворювача.

В обох випадках змодельованих структур значення коефіцієнта корисної дії СЕ  $\eta$  незначно зменшувалося при збільшенні значення температури експлуатації (з 13.00 % {290 K} до 10.45 % {340 K} для SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO структури; з 8.50 % {290 K} до 6.91 % {340 K} для SnS/ZnS/ITO структури, відповідно). Отримані дані мають гарну кореляцію з фізичними так як при

збільшенні значення робочої температури  $T$  призводить до зменшення значень ширини 33 шарів СЕ, що призводить до зменшення різниці контактних потенціалів на гетеро-межі.

Таблиця 3.5 – Робочі характеристики СЕ при різних температурах їх експлуатації

$T, K$	$U_{oc}, V$	$J_{sc}, mA/cm^2$	$FF, \%$	$\eta, \%$
<b>SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO</b>				
290	0.68	23.69	80.26	13.00
300	0.66	23.70	79.30	12.49
310	0.65	23.70	78.30	11.97
320	0.63	23.71	77.26	11.46
330	0.61	23.71	76.19	10.95
340	0.59	23.71	75.10	10.45
<b>SnS/ZnS/ITO</b>				
290	0.56	23.39	65.27	8.50
300	0.56	24.34	64.36	7.44
310	0.53	23.48	64.36	8.00
320	0.51	23.50	63.71	7.69
330	0.50	23.52	62.82	7.33
340	0.48	23.53	61.65	6.91

Залежності квантової ефективності розрахованих СЕ при різних фізичних та технологічних особливостях їх структури представлені на рисунку 3.6.

Необхідно відмітити, що змодельовані СЕ мають велике значення фоточутливості у широкому діапазоні довжин хвиль.

На рисунку 3.7 представлені узагальнені залежності спроектованих СЕ – для фактору заповнення  $FF$  та к.к.д.  $\eta$  як функції від умов отримання.

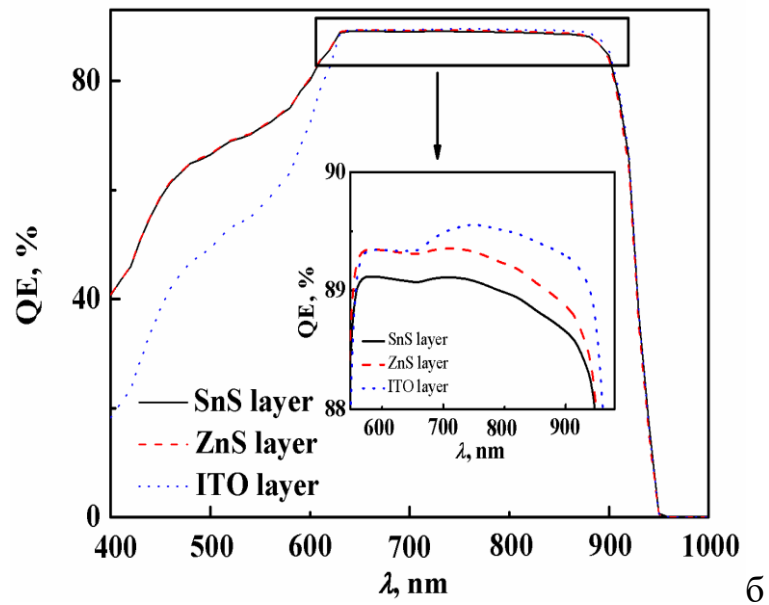
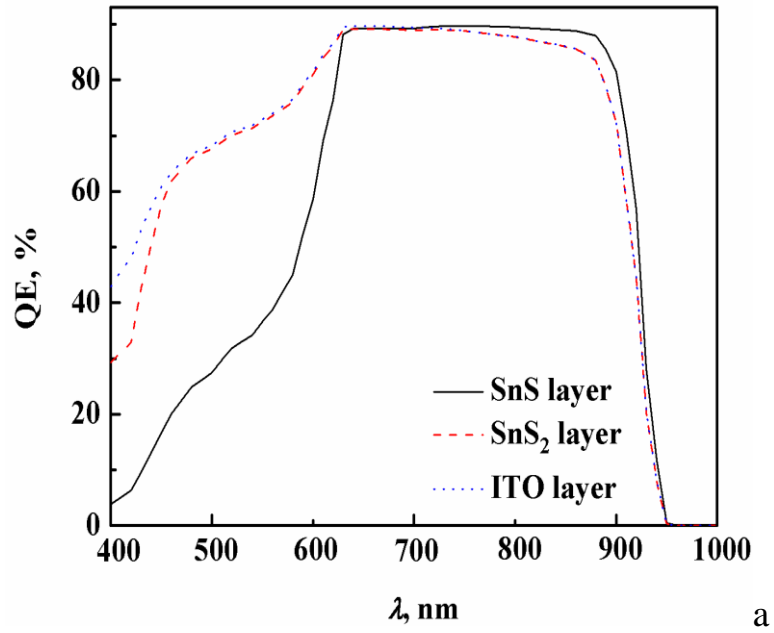


Рисунок 3.6 – Залежності квантової ефективності СЕ зі структурою SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO (а) та SnS/ZnS/ITO (б) як функції товщин шарів гетеросистем.

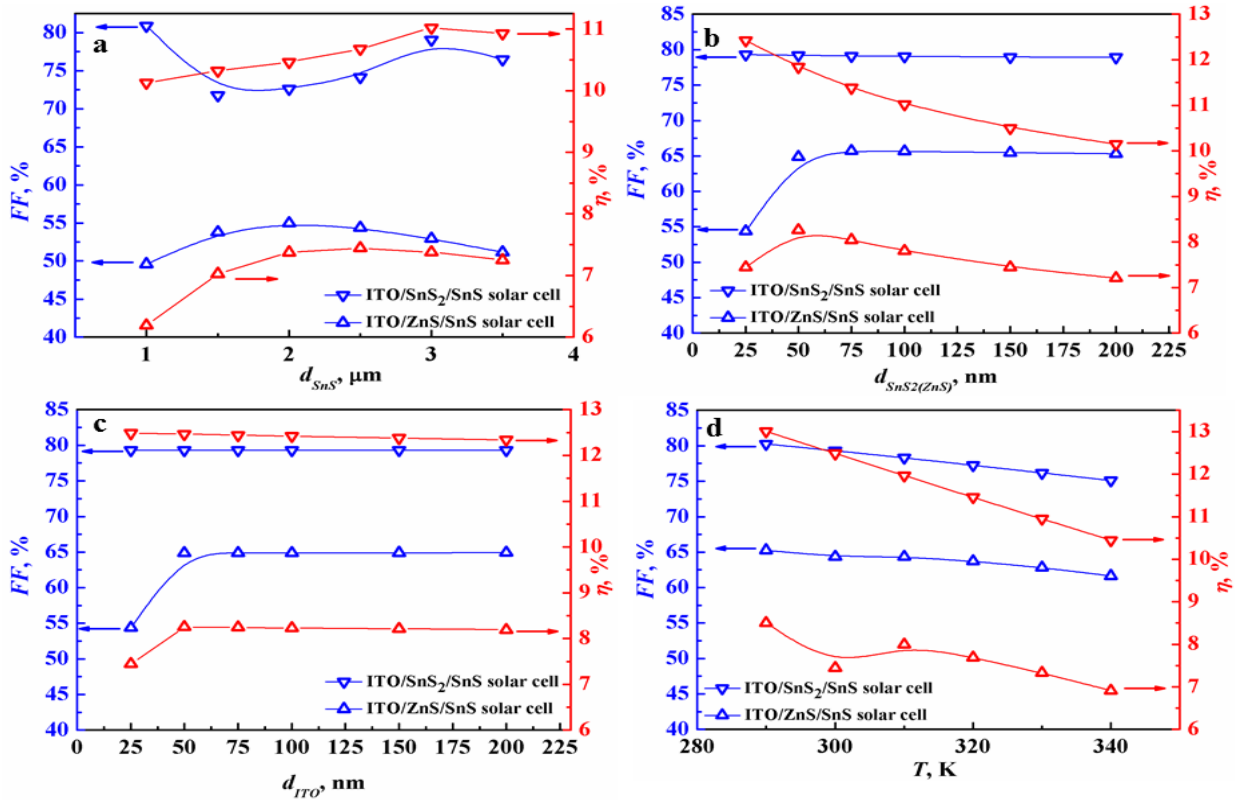


Рисунок 3.7 – Фактор заповнення  $FF$  та к.к.д.  $\eta$  СЕ як функція від товщини поглинаючого шару SnS  $d_{SnS}$  (a); товщини віконного шару SnS<sub>2</sub> (ZnS)  $d_{SnS2(ZnS)}$  (b); товщини провідного шару ITO  $d_{ITO}$  (c) та експлуатаційної температури  $T$  (d).

Таким чином визначені оптимальні структурні та технологічні параметри, які можуть забезпечити максимальну ефективність фотоперетворення, а саме: для структур типу SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO –  $d_{SnS} = 3.0$  мкм,  $d_{SnS2} = 25$  нм,  $d_{ITO} = 25$  нм,  $T = 290$  К; для структур типу SnS/ZnS/ITO -  $d_{SnS} = 2.5$  мкм,  $d_{ZnS} = 50$  нм,  $d_{ITO} = 50$  нм,  $T = 290$  К, відповідно. Оптимальні робочі характеристики для змодельованих СЕ склали значення: для структур типу SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO –  $U_{oc} = 0.68$  В,  $J_{sc} = 23.69$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 80.26$  %,  $\eta = 13.00$  %; для структур типу SnS/ZnS/ITO -  $U_{oc} = 0.56$  В,  $J_{sc} = 23.29$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 65.27$  %,  $\eta = 8.50$  %, відповідно[29].

#### 4 СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК SnS<sub>2</sub>

Плівки дисульфїду олова були отримані методом термічного вакуумного випаровування шихти SnS<sub>2</sub> у КЗО. Нанесення шарів проводилося у вакуумній установці ВУП-5М при тиску залишкових газів у камері не більше ніж  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Випаровування стехіометричної шихти SnS<sub>2</sub> гексагональної фази відбувалося на скляні підкладки покриті Мо. Товщина шару молібдену становить  $d=500$  нм. В якості випарника використовувалась вольфрамова стрічка. Температура випарника при нанесенні плівок SnS<sub>2</sub> складала  $T_e=948$  К. Температура підкладки змінювалась в діапазоні  $T_s = 473 - 723$  К. Час осадження плівок становив  $t=4$  хв. [19, 30].

На рис. 4.1 зображено морфологію поверхні та типова фрактограма тонких шарів дисульфїду олова. Встановлено, що плівки отримані в інтервалі температур  $473 < T_s < 723$  К є полікристалічними та складаються з зерен, які мають форму пластин. Середній розмір пластин ( $d$ ) змінюється в діапазоні 0,7 - 1,2 мкм при зміні температури підкладки (табл.4.1) [30].

Таблиця 4.1 – Середній розмір ( $d$ ) кристалітів при різній  $T_s$

$T_s, K$	$d, \text{мкм}$
473	1
523	1
623	0,7
673	0,8
723	1,2

Товщина пластин ( $h$ ) складає приблизно 100 нм. Подібна форма кристалітів спостерігалась у роботах [12, 31. 32]. Товщина шарів SnS<sub>2</sub> була визначена шляхом фотографування поверхні сколу плівки. На рис. 4.1 (є) зображена типова фрактограма плівки дисульфїду олова. Товщина складала в середньому  $L = 1$  мкм.



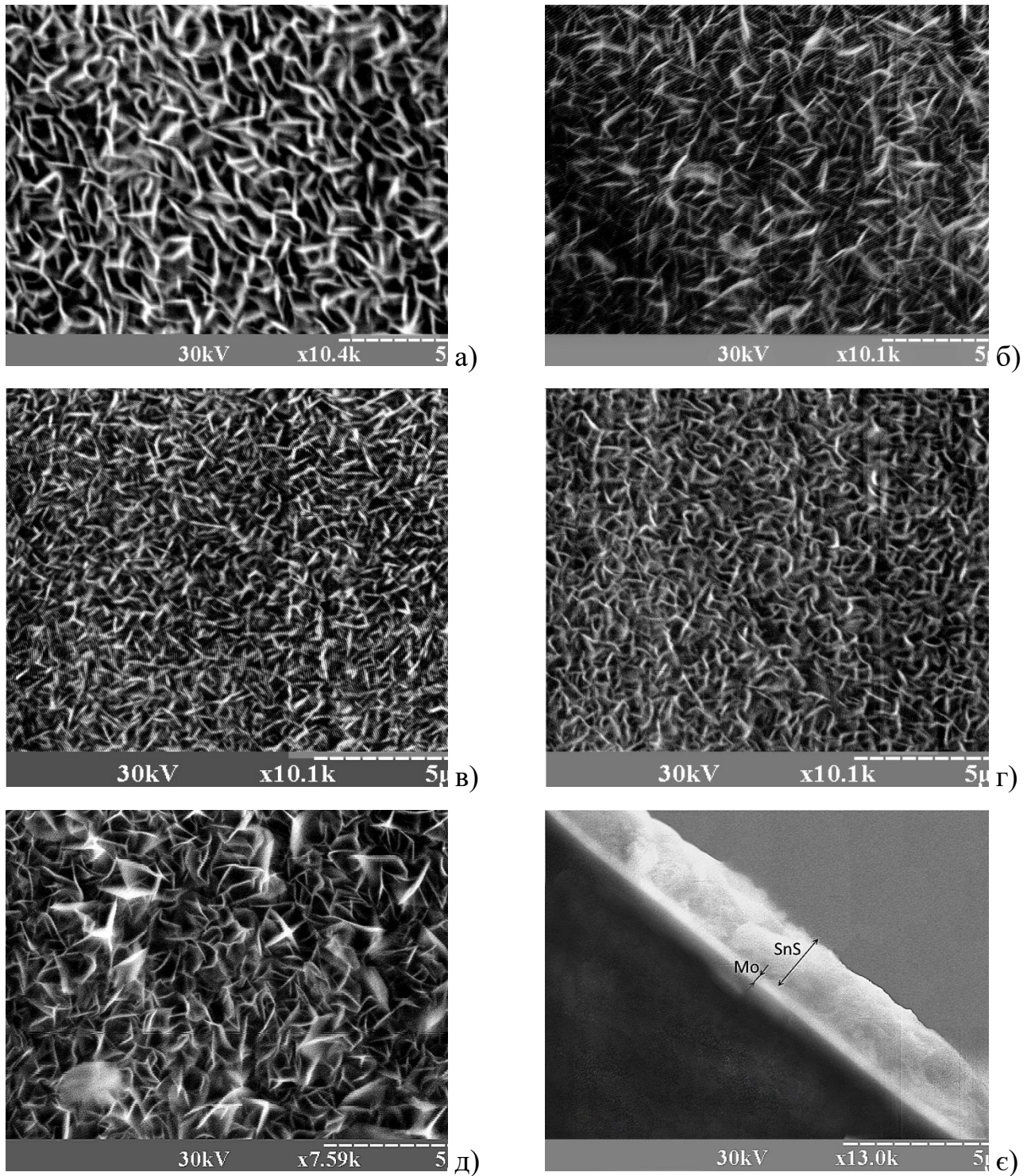


Рисунок 4.1 – Кристалічна структура поверхні плівок SnS<sub>2</sub> та типова фрактограма сколу плівки (є). Температура підкладки  $T_s=473$  (а); 523 (б); 623 (в); 673 (г); 723 (д).

Сканування поверхні плівок показало, що вони є однорідними за складом по всій площі. Одержані спектри EDAX у подальшому були використані для визначення атомних концентрацій компонентів у шарах. Встановлено, що всі

досліджені плівки мали склад достатньо близький до стехіометричного (35 ат. % Sn та 65 ат. % S відповідно). Ці данні добре корелюють з даними наведеними у роботах [33-35], для плівок отриманих методом спреї-піролізу. Хоча для шарів  $\text{SnS}_2$ , нанесених термічним вакуумним випаровуванням, авторами [8] були отримані плівки з надлишком сірки.

Дифрактограми від шихти та плівок  $\text{SnS}_2$  отриманих при різних температурах підкладки, наведені на рис. 4.2. Аналіз рентгенограм показав, що на дифрактограмах від шарів  $\text{SnS}_2$  фіксуються відбиття від кристалографічних площин (001), (100), (002), (011), (003), (110), (111), (004) для гексагональної, (103), (202), (011), (305) орторомбічної та (101), (211) кубічної фази. Положення цих піків добре узгоджується з даними COD для фаз  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  та Mo (картки № 96-900-0614, 96-901-1237, 96-900-8544 відповідно). Домінуючим за інтенсивністю було відбиття від кристалографічних площин (001), (100) та (002) гексагональної фази дисульфиду олова. Таким чином, плівки одержані в інтервалі температур  $473 < T_s < 723$  К в основному містять гексагональну фазу  $\text{SnS}_2$ . Одночасно в шарах виявлена невелика кількість сполуки  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  з орторомбічною структурою [30].

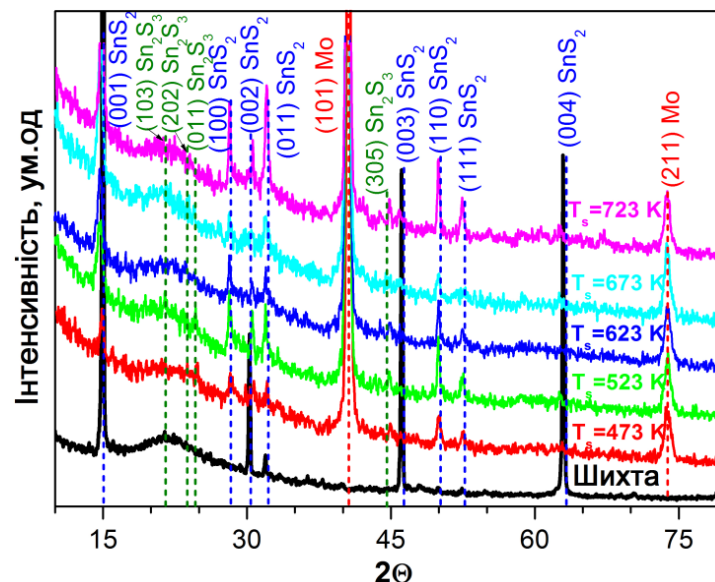


Рисунок 4.2 – Дифрактограми від шихти та зразків отриманих при різній температурі підкладки.

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур (рис. 4.3) дозволили визначити у плівках  $\text{SnS}_2$  з гексагональною структурою аксіальну текстуру росту  $[002]$ , досконалість якої залежала від режимів отримання плівок. Цей напрям співпадає з напрямом найбільш швидкого росту кристалітів. Подібна текстура росту для плівок  $\text{SnS}_2$  також спостерігалася дослідниками у роботах [34, 37, 38]. Залежність орієнтаційного фактору від температури підкладки для плівок з гексагональною фазою представлена на вставці рис. 3.3. Як видно з рисунку, текстурованість досліджених шарів є дуже високою (для  $T_s=473$  К  $f=3,66$ ) та зменшує своє значення до  $T_s=675$  К, а потім досконалість текстури покращується зі збільшенням температури підкладки. Такий характер залежності також спостерігався авторами при дослідженні халькогенідів сполук групи  $A_2B_6$  [39].

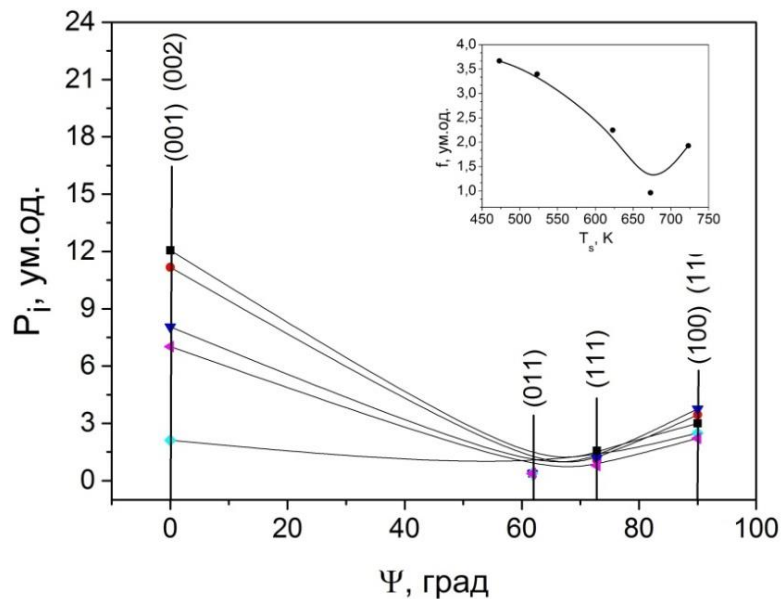


Рисунок 4.3 – Залежність полюсної густини  $P_i$  від кута  $\varphi$  між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини та орієнтаційного фактору (на вставці) для плівок  $\text{SnS}_2$  ( $T_s$ : 473 К (■), 523 К (●), 623 К (▼), 673 К (◆), 723 К (◀)).

Залежність значень сталої ґратки, розрахованих методом Нельсона – Рілі, від температури підкладки представлена на рис. 4.4. Було встановлено, що параметри елементарної комірки для шарів  $\text{SnS}_2$  монотонно збільшують своє



значення в діапазоні  $a=0,3637-0,3647$  нм;  $c=0,5703-0,5743$  нм зі зростанням температури підкладки. Розраховані експериментальні значення, для плівок халькогенідів, досить добре корелюють зі значеннями представленими у базі даних (COD) для монокристалів ( $a=0,36380$  нм,  $c=0,58800$  нм). Хоча значення  $c$  є дещо меншими за довідникове, що може бути пов'язано із дефектами кристалічної структури за рахунок зміни стехіометрії. Також на зміну значень кристалічної ґратки, у плівках дисульфиду олова, можуть впливати розмірні ефекти що може бути пояснено пластинчатою структурою кристалітів.

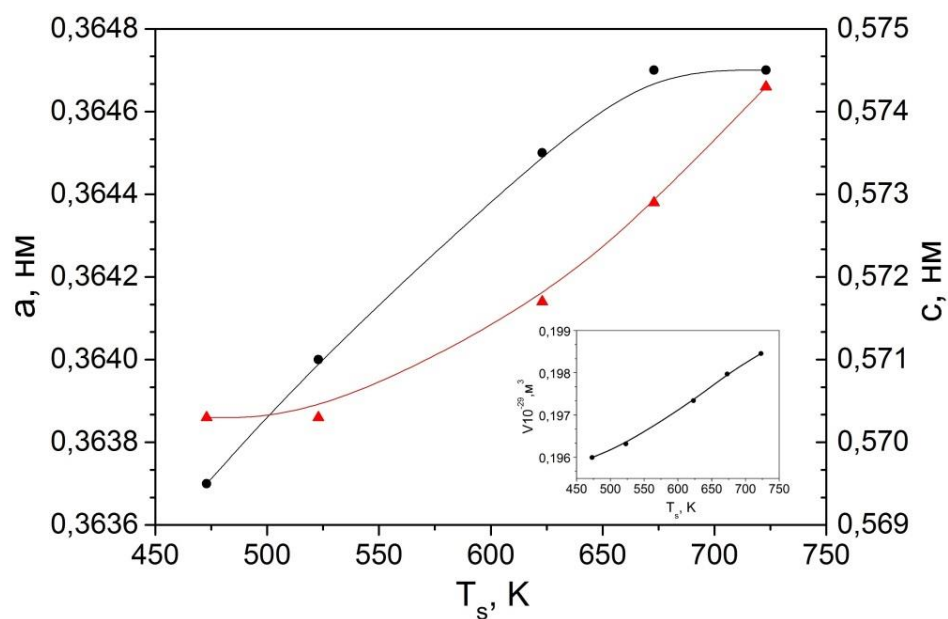


Рисунок 4.4 – Залежність сталої ґратки  $a$  (●),  $c$  (▲) шарів  $\text{SnS}_2$ , розрахованої методом Нельсона – Рілі, та об'єму елементарної комірки  $V$  (на вставці) від температури підкладки  $T_s$  для гексагональної фази.

В таблиці 4.2 наведені узагальнені дані розрахунку параметрів ґратки ( $a$ ,  $c$ ), розмірів ОКР ( $L$ ), та орієнтаційного фактору ( $f$ ) при різній  $T_s$ .

Значення сталих ґратки для плівок, отриманих при різній температурі підкладки, розраховані методом Нельсона – Рілі, наведені у таблиці 4.2. Було встановлено, що параметри елементарної комірки фази  $\text{SnS}_2$  монотонно збільшують своє значення від  $a = 0.3637$  нм до  $0.3647$  нм та від  $c = 0.5703$  до  $0.5743$  нм зі зростанням температури підкладки від  $T_s = 473$  К до  $723$  К. Розраховані експериментально значення  $a$ ,  $c$ , для плівок дисульфиду олова,

досить добре корелюють зі значеннями представленими у базі даних (COD) для монокристалів ( $a = 0.36380$  нм,  $c = 0.58800$  нм). Однак значення параметру  $c$  є дещо меншими за довідникове, що може бути пов'язано із присутністю точкових дефектів кристалічної структури у плівках які виникли за рахунок відхилення їх складу від стехіометричного (плівки дещо збіднені сіркою). Також на зміну значень кристалічної ґратки, у плівках дисульфиду олова, можуть впливати розмірні ефекти, що може бути пояснено малою товщиною пластинчастих кристалітів (рис. 4.1). Близькі результати були одержані авторами [40] для плівок  $\text{SnS}_2$  нанесених при 548 К методом плазмо-хімічного вакуумного осадження на скляних підкладках ( $a = 0.36486$  нм,  $c = 0.59176$  нм) та підкладках з підшаром FTO ( $a = 0.36343$  нм,  $c = 0.59741$  нм) [30].

Таблиця 4.2 – Результати розрахунку параметрів ґратки ( $a$ ,  $c$ ), розмірів ОКР ( $L$ ), орієнтаційного фактору ( $f$ ) та об'єму елементарної комірки ( $V$ ).

$T_s$ , К	Параметри ґратки, нм		$V \cdot 10^{-29}$ , $\text{м}^3$	Розмір ОКР, нм				$f$ , ум.од
	$a$	$c$		$hkl$				
				(001)	(111)	(100)	(002)	
473	0,3637	0,5703	0,195	21	25	32	32	3,66
523	0,364	0,5703	0,196	13	28	28	37	3,39
623	0,3645	0,5717	0,197	16	24	33	31	2,24
673	0,3647	0,5729	0,197	20	---	39	---	0,96
723	0,3647	0,5743	0,198	26	25	33	47	1,92

З отриманих результатів параметрів елементарної комірки  $a$  та  $c$  було розраховано об'єм гексагональної ґратки дисульфиду олова (вставка рис. 4.4). Було встановлено, що об'єм елементарної комірки збільшує своє значення від  $V=1,95 \cdot 10^{30} \text{ м}^3$  до  $V = 1,98 \cdot 10^{30} \text{ м}^3$  при збільшенні температури підкладки.

Результати визначення розміру ОКР в плівках також наведені у таблиці 4.2. Розрахунки проводились у напрямках перпендикулярних кристалографічним

площинам (001), (100), (002), (100). Аналіз отриманих результатів свідчить, що прослідковується тенденція до збільшення розмірів ОКР у напрямках перпендикулярних площинам (001) (від  $L \sim 21$  нм до  $L \sim 26$  нм) та (002) (від  $L \sim 32$  нм до  $L \sim 47$  нм) при збільшенні температури конденсації шарів, що свідчить про покращення якості кристалічної структури зразків [30]. Розмір ОКР в напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (111) та (100) слабо залежав від  $T_s$ . Подібні значення  $L = 25,8$  нм (за уширенням лінії (111)) були отримані у роботі [40] для конденсатів нанесених плазмово-хімічним вакуумним осадженням при температурі 523 К.

З рис. 4.5 можна побачити, що прослідковується тенденція до зростання розмірів ОКР у напрямках (001), (002) при збільшенні температури підкладки, що свідчить про покращення якості кристалічної структури зразків.

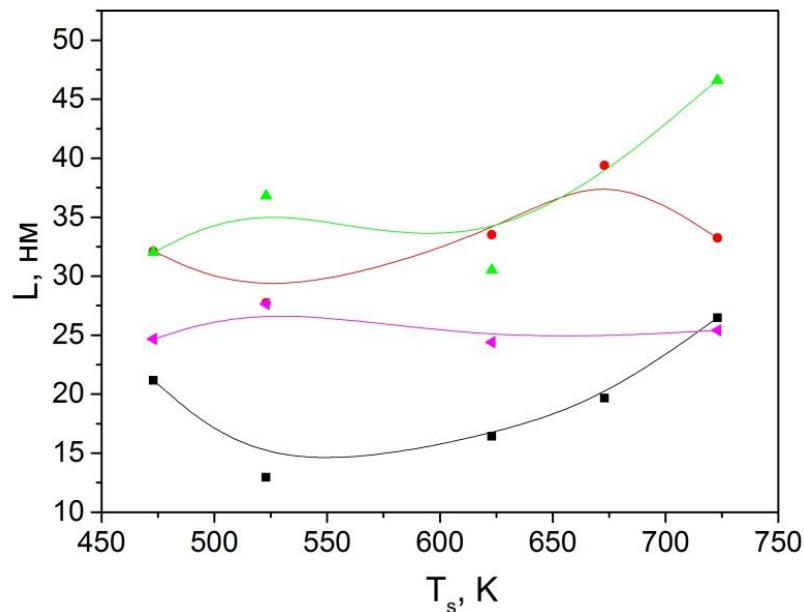


Рисунок 4.5 – Вплив температури підкладки  $T_s$  на розмір ОКР ( $L$ ) шарів  $\text{SnS}_2$ . Представлені значення приведені для кристалографічних площин:

■ – (001), ◀ – (111), ● – (100), ▲ – (002).

## 5 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛІВОК $\text{SnS}_2$ ТА ВПЛИВ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

### 5.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок $\text{SnS}_2$ до та після відпалу

Отримані плівки були жовтого кольору, що є характерним для матеріалу  $\text{SnS}_2$  [51]. Відпал зразків призводить до зміни кольору плівок. Наприклад, зразок  $\text{SnS}_2$  S400-90 ( $\text{SnS}_2$ , відпалений при проміжній температурі) мав темно-коричневий колір, а зразки S500-30, S500-60 та S500-90 (відпалені при більш високій температурі) були чорними, що характерно для сполук  $\text{SnS}$  [51]. Подальше підвищення температури відпалу до  $600^\circ\text{C}$  (зразок S600-30) призводить до випаровування тонкої плівки з субстрату навіть протягом 30 хвилин відпалу[52].

Зображення СЕМ та АФМ отриманих зразків наведені на рисунку 5.1. Як випливає з рисунку 5.1 (а-в), не відпалена плівка складається з пластинчастих зерен із середнім розміром 2 мкм. Товщина зерен менше 100 нм. Відпал плівок  $\text{SnS}_2$  при  $300^\circ\text{C}$  (S300-30, S300-60 та S300-90), а також відпал при  $400^\circ\text{C}$  (S400-30 та S400-60) не призводить до будь-яких змін морфології поверхні. Проте зразок S400-90 показує на поверхні плівки ледь помітні нанопори. Подальше підвищення температури відпалу до  $500^\circ\text{C}$  (S500-30, S500-60 та S500-90) призводить до утворення чіткої нанопористої структури. (рис. 5.1г), хоча форма і розмір зерен після відпалу не змінився. Поперечні перерізи невідпаленого зразка та зразка після відпалу S500-90 (рис.5.1б, д) показують, що кристали орієнтовані перпендикулярно до підкладки. Така орієнтація необхідна для розробки ефективних тонкоплівкових сонячних елементів, оскільки стовпчаста структура поглинаючого шару сприятливо зменшує міжзернову рекомбінацію в процесі транспортування носіїв [53]. Товщина плівок становить близько 4 мкм. Поперечний переріз зразка S500-90 (рис. 1д) показує нанопористу структуру по

всій глибині плівки. Це може бути пов'язано з випарюванням сірки під час процесу відпалу [54].

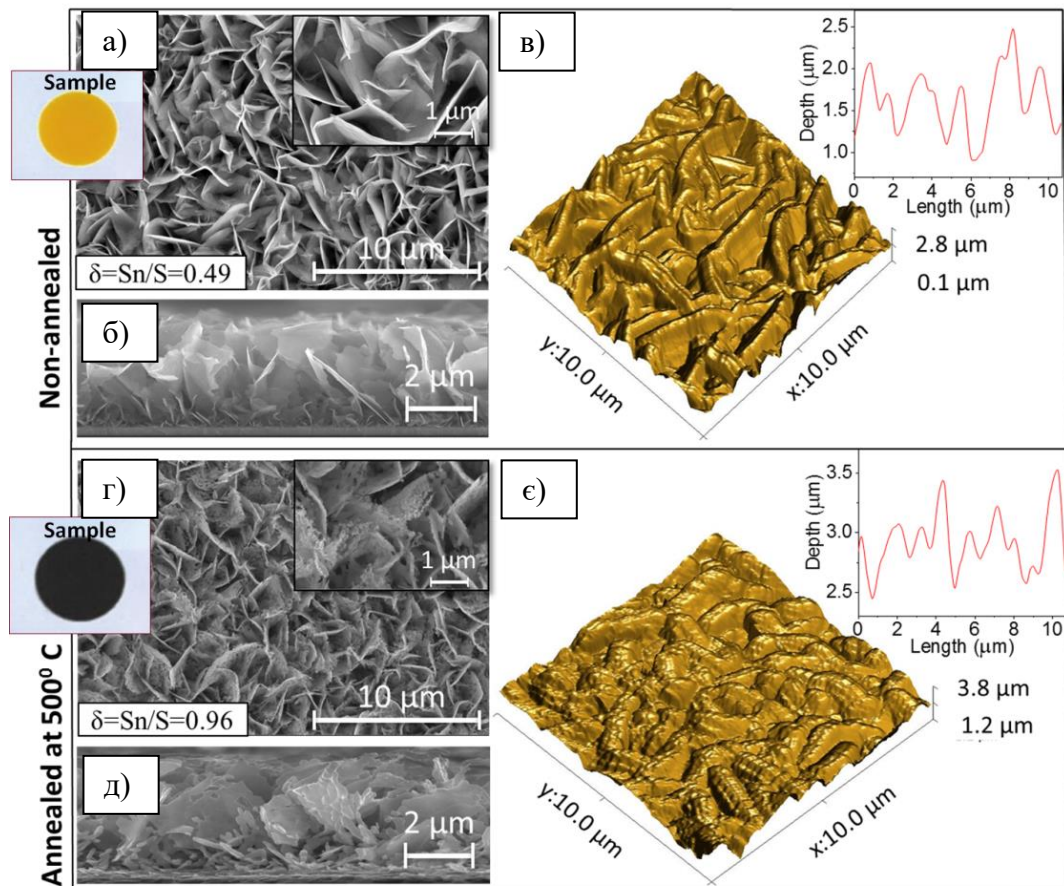


Рисунок 5.1 - Поверхнева та поперечна морфологія зразків: не відпалений зразок (а) - зображення поверхні, і (б) - поперечний переріз, (в) - 3D топографія AFM з її профілем; зразок S500-90 (г) - зображення поверхні та (д) - поперечний переріз, (е) - 3D топографія AFM з його профілем. Хімічний склад ( $\delta = \text{Sn/S}$ ), виміряний за допомогою EDS, представлений на вставках.

Дослідження AFM показало конічну форму кристалітів з середньою висотою приблизно 0,8 мкм для не відпалених і відпалених(S500-90) зразків (рис.5.1в, е). Крім того, було виявлено незначне зниження морфологічної шорсткості від 0,39 мкм (для не відпаленої плівки) до 0,32 мкм при відпалі плівки при 500°C (S500-90). Завдяки природному ефекту захоплення світла таке значення поглинаючого шару підходить для створення високо ефективних сонячних батарей на їх основі [55].



Вимірювання EDS показують, що коефіцієнт концентрації Sn/S ( $\delta$ ) невідпаленої плівки SnS<sub>2</sub> становить 0,49 (вставка на рис. 5.1а). Це значення добре узгоджується з еталонним стехіометричним складом SnS<sub>2</sub> [56]. Виявлено, що значення  $\delta$  для зразка S400-90 становить 0,63, що свідчить про зменшення концентрації сірки у матеріалі, збагаченому Sn (Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та SnS), через його випаровування. Для зразків S500-30, S500-60 та S500-90 (вставка на рис. 5.1г) отримано майже стехіометричний хімічний склад матеріалу SnS [33] з  $\delta = 0,96$ . Ці результати вказують на те, що після термічного відпалу плівок SnS<sub>2</sub> при температурі 500°C відбувається термічно індукований фазовий перехід SnS<sub>2</sub>-SnS [54].

## 5.2 Структурні дослідження

Дифрактограми від не відпалених та відпалених зразків представлені на рисунку 5.2. Щоб уникнути неправильної інтерпретації піків рентгенодифрактограм від плівок Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, були також виміряні рентгеноструктурні спектри скляної підкладки, нанесеного ІТО (рис.5.2а). З рисунку 5.2 б видно, що виявлено відбиття площин (001), (100), (101), (110) та (111) гексагональної фази SnS<sub>2</sub> [57]. Наявність будь-яких вторинних фаз у плівці не виявлено. Встановлено, що переважно орієнтація вздовж площини [001]. Слід зазначити, що така ж орієнтація спостерігається в тонких плівках SnS<sub>2</sub>, отриманих термічним вакуумним випаровуванням та методами хімічного осадження з використанням плазми [48,58].

Відпал зразків при температурах нижче 400°C (S300-30, S300-60 та S300-90) не призводить до будь-яких змін у дифрактограмах у порівнянні з не відпаленими плівками SnS<sub>2</sub>. Дифрактограма зразка S400-90 (рис.5.2в) показує інтенсивні відбиття від площин орторомбічної фази Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [59] та площин (211) і (160) орторомбічної фази SnS [60].

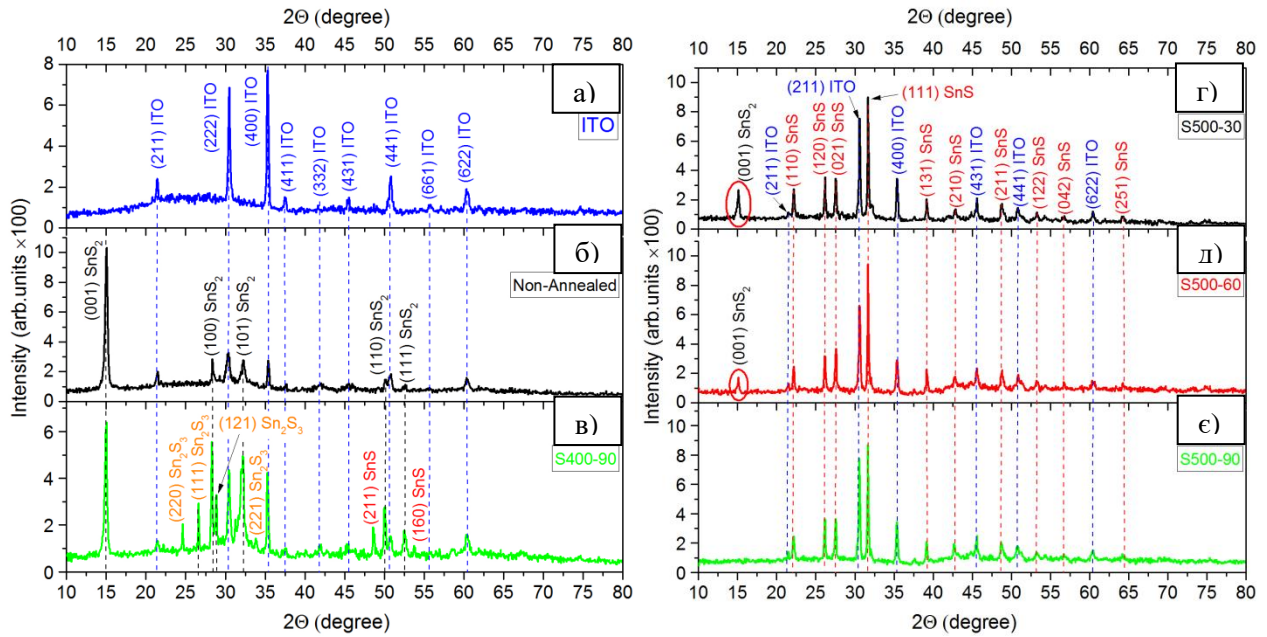


Рисунок 5.2 - Дифрактограми тонких плівок: скляна підкладка з покриттям ІТО (а); не відпалений зразок (б); S400-90 (в), S500-30 (г), S500-60 (д) та S500-90 (е).

Дослідження структури зразка S500-30 показує значну зміну фазового складу після відпалу (рис.5.2г), а саме спостерігалися лінії (110), (120), (021), (131), (210), (211), (122), (042) та (251), пов'язані з SnS. У спектрі рентгенограм було виявлено лише одне відбиття від площини (001) фази SnS<sub>2</sub>. Таким чином, відбувається термічно-індукований фазовий перехід від гексагональної SnS<sub>2</sub> до орторомбічної SnS. Подальше збільшення часу відпалу до 60 хв (S500-60) призводить до зменшення інтенсивності лінії (001) пов'язаної з SnS<sub>2</sub> (рис.5.2д). Нарешті, зразок S500-90 показує чисту фазу SnS без піків SnS<sub>2</sub> (рис.5.2е). Варто також відзначити, що висока інтенсивність ліній SnS з низьким рівнем фонові структури в рентгенограмах вказує на високу якість кристалів плівок сульфіту олова[52, 54].

Були також розраховані параметри решітки не відпалених плівок та зразків S500-90. Параметри решітки невідпаленого зразка ( $a = 3.65 \text{ \AA}$  і  $c = 5.86 \text{ \AA}$ ) добре узгоджуються з еталонними даними для Berndtite-2T SnS<sub>2</sub> [57]. Сталі ґратки зразка S500-90 ( $a = 4.30 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.17 \text{ \AA}$  та  $c = 3.98 \text{ \AA}$ ) також добре узгоджуються з довідковими даними для Herzenbergite SnS [60].

### 5.3 Дослідження раманівських спектрів

Спектри раманівського випромінювання невідпалених та відпалених при різних температурах зразків представлені на рисунку 5.3.

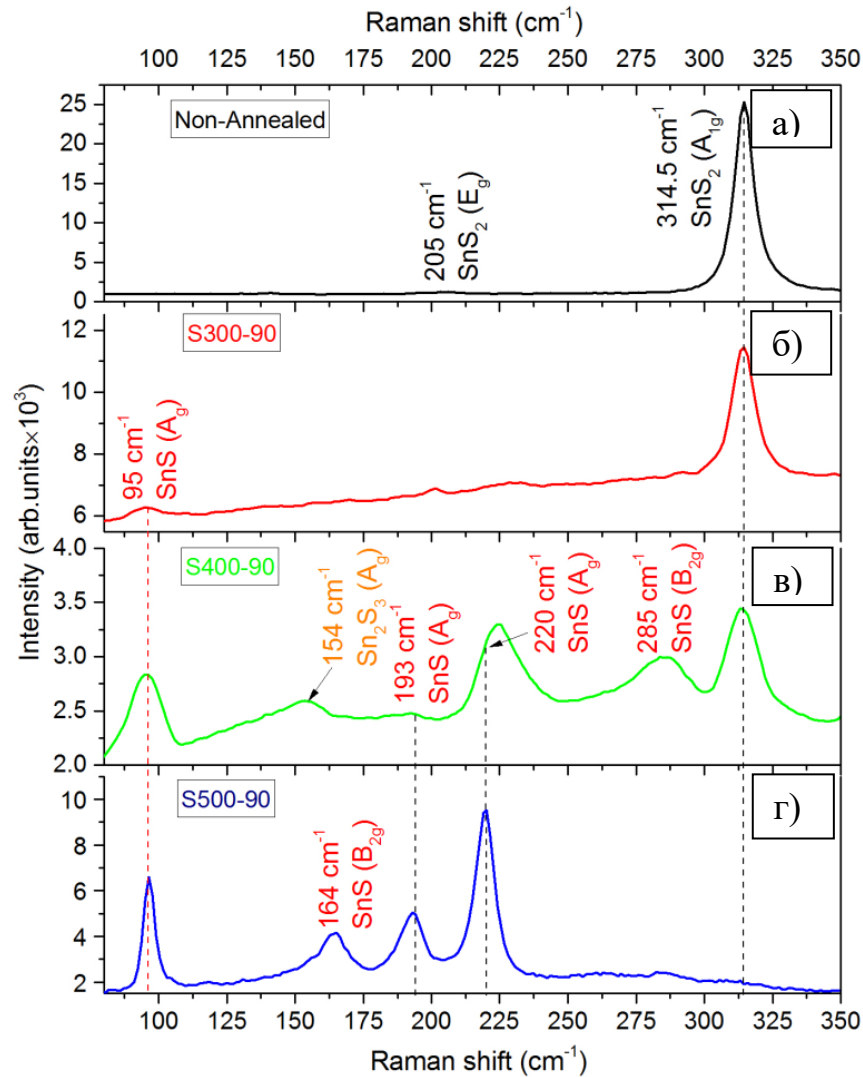


Рисунок 5.3 Раманівські спектри досліджуваних зразків: не відпалений зразок (а); S300-90 хв (б), S400-90 хв (в) і S500-90 (г).

Як видно з рисунку 5.3 а, раманівський спектр невідпаленого зразка показує слабкий пік приблизно  $205 \text{ cm}^{-1}$  і сильний пік при  $314,5 \text{ cm}^{-1}$ , який можна приписати для режимів оптичної вібрації  $E_g$  та  $A_{1g}$  політипу  $2H\text{-SnS}_2$  відповідно [61]. Дослідження раманівських спектрів не показує присутності будь-яких слідів фаз  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  або  $\text{SnS}$  у зразках S300-30 та S300-60, тоді як спектр

зразка S300-90 (рис.5.3б) показує один додатковий слабкий пік при  $96,5 \text{ см}^{-1}$ . Відповідно до еталонних даних [62], цей пік відповідає  $A_g$ -режиму сполуки SnS. Слід зазначити, що рентгеноструктурний аналіз не показує вторинних фаз для цього зразка. Це можна пояснити наявністю у плівці невеликої кількості фази SnS. Збільшення температури відпалу до  $400^\circ\text{C}$  (S400-90) призводить до збільшення відносної інтенсивності режиму  $A_g$  SnS [рис. 5.3 в]. У цьому зразку також були знайдені інші сильні піки при  $285$  і  $225 \text{ см}^{-1}$ , пов'язані з  $A_g$ -режимом SnS, і слабкий пік при  $154 \text{ см}^{-1}$   $A_g$ -режиму сполуки  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  [63]. Також в цьому зразку досі спостерігається сильний пік  $\text{SnS}_2$  при  $314,5 \text{ см}^{-1}$ . Це вказує на утворення суміші фаз SnS,  $\text{SnS}_2$  та  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  у зразку S400-90.

Раманівський спектр зразків S500-30, S500-60 та S500-90 ідентичний і показує лише піки SnS-пов'язаних режимів, а саме: піки режиму  $A_g$  при  $95$ ,  $193$  і  $220 \text{ см}^{-1}$ , а також SnS-пов'язаний  $B_{2g}$  режим при  $164 \text{ см}^{-1}$  (рис.5.3г). Слід зазначити, що аналіз рентгенограм зразків S500-30 і S500-60 виявив сліди фази  $\text{SnS}_2$ . Враховуючи, що поглинання SnS-фази для інфрачервоного лазера раманівського дослідження ( $\lambda = 785$ ) становить близько  $200 \text{ нм}$ , можна зробити висновок, що фаза дисульфиду олова розташована поблизу підкладки, де відбувається менш інтенсивне випаровування сірки. Таким чином, дослідження раманівських спектрів підтверджує результати рентгеноструктурного аналізу, що зразок S500-90 є однофазним SnS [54].

## 5.4 Дослідження оптичних властивостей

### 5.4.1 Оптичне поглинання та ширина забороненої зони

Як показано в нашій роботі [18], покриття ІТО істотно впливає на спектри оптичного пропускання плівок  $\text{SnS}_2$ . Щоб уникнути такого впливу та отримати більш точні значення ширини ЗЗ, були досліджені зразки, нанесені на підкладки скла.

На рисунку 5.4 показані спектри оптичного відбивання (рис.5.4а) та пропускання (рис.5.4б) для не відпалених зразків і зразків S500-90. Плівки

мають високу абсорбцію та високий коефіцієнт пропускання. Добре видно, що відпал зразка призвів до значного зміщення основного краю поглинання в спектрах пропускання та відбиття. Це вказує на зміну оптичної смуги пропускання в матеріалі після відпалу зразка.

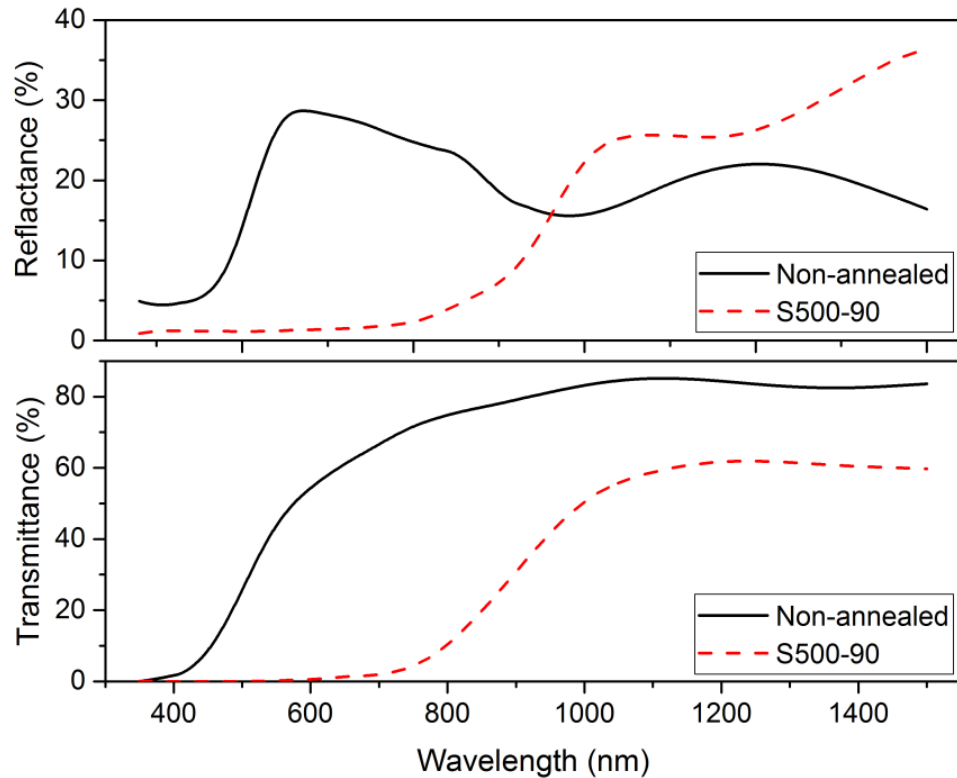


Рисунок 5.4 - Спектри оптичного відбивання (а) та пропускання (б) тонких шарів  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ .

Спектри поглинання не відпаленої плівки і зразка S500-90 представлені на рисунку 5.5а. Не відпалений зразок демонструє досить великий коефіцієнт поглинання в діапазоні від  $10^3$  до  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  у видимій області хвиль. Слід зазначити, що подібні значення отримані в роботах [58, 64] для плівок  $\text{SnS}_2$ , нанесених методами хімічного осадження та методами спрій-піролізу. Після відпалу зразка (S500-90) спостерігається збільшення коефіцієнта поглинання до  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  при енергії фотона вище 1,4 еВ. Це вказує на придатність зразка для застосування в якості поглинаючого шару в тонкоплівкових сонячних батареях. У порівнянні з нашим результатом, плівки  $\text{SnS}$ , нанесені методом радіочастотного напилення в роботі. [65] мають дещо нижчі коефіцієнти

поглинання  $10^3$ - $10^4$   $\text{cm}^{-1}$  у видимій області хвиль. Проте для плівок SnS, вирощених методом ALD, був отриманий трохи більший коефіцієнт поглинання  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  [66].

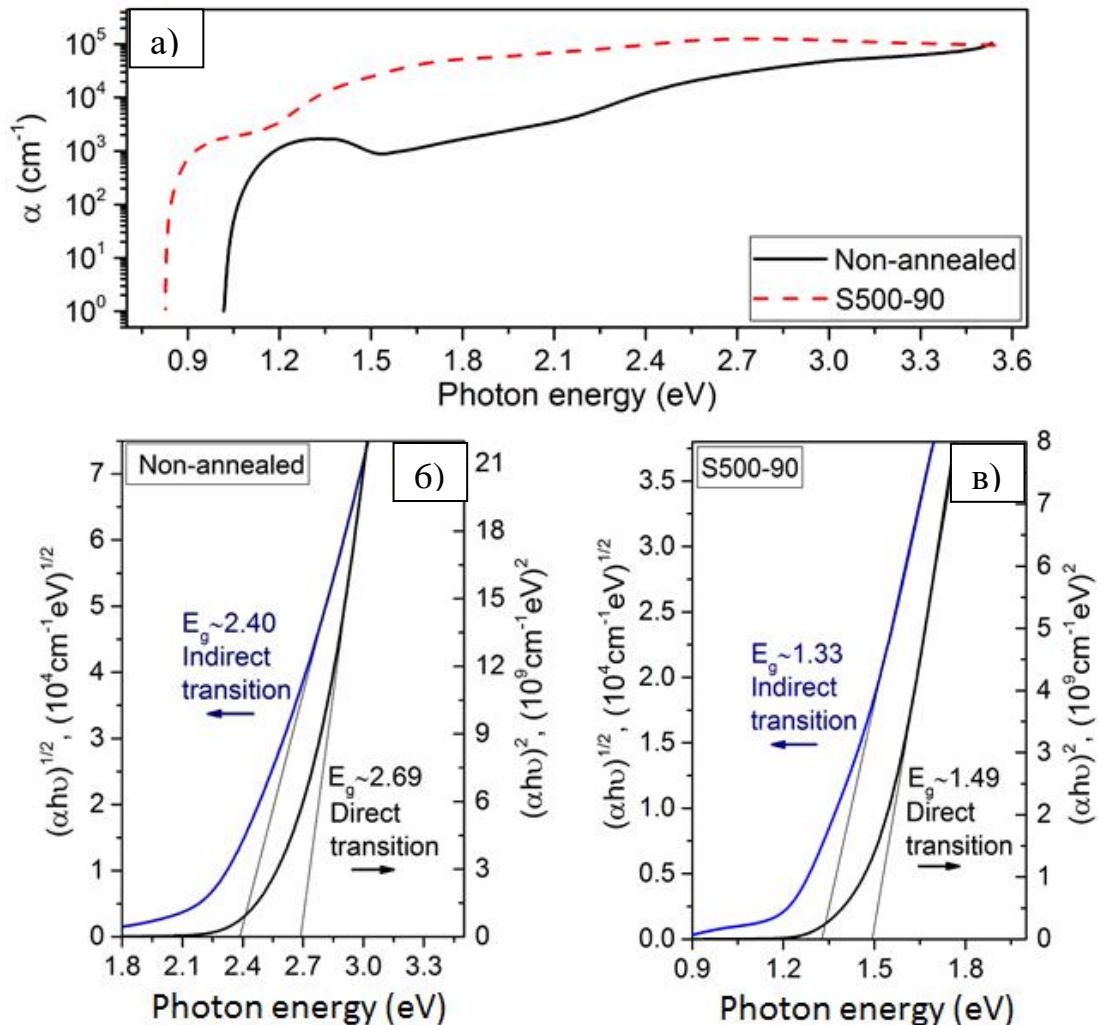


Рисунок 5.5 - Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  (а) та ділянка  $(\alpha h\nu)^n$  в залежності від енергії фотонів плівок: не відпалений зразок (б) та зразок S500-90 (в).

Добре відомо, що невпорядкована структура кристалів полікристалічних плівок  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  ускладнює вивчення їх оптичної ширини ЗЗ. Наприклад, в роботах [66-72] показують, що заборонена зона матеріалу в значній мірі залежить від умов росту та товщини плівки. Це можна пояснити дією ступеня кристалічності [72,73], зміною орієнтації кристала [74] та кристалографічних осей [75] в матеріалі за рахунок сильної анізотропії оптичних властивостей у напівпровідниках  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  [76,77]. Крім того, в ряді досліджень було повідомлено

про протилежні докази прямих [66,71] та непрямих [1] оптичних переходів у плівках SnS.

У нашому дослідженні прямі та непрямі ширини ЗЗ між зонного переходу плівок SnS<sub>2</sub> та SnS визначали за коефіцієнтом поглинання за допомогою побудови  $(\alpha h\nu)^n$  від енергії фотонів  $(h\nu)$  і екстраполяції до  $\alpha h\nu = 0$ , де  $n$  - імовірність переходу. Для прямих дозволених переходів  $n = 2$ , а для непрямих дозволених переходів  $n = 0,5$  [54].

На рисунку 5.5 (б, в) показані результати цієї оцінки границь поглинання для не відпалених зразків та зразку S500-90. Як видно з рисунка 5.5 (б), не відпалена плівка SnS<sub>2</sub> має енергію непрямой ширини ЗЗ 2,4 еВ та енергію ЗЗ прямого між зонного переходу 2,69 еВ. Ці значення добре узгоджуються з теоретичними даними для монокристалів [78] та експериментальними результатами для тонких плівок SnS<sub>2</sub> [70,79]. Проте, це значення вище, ніж зазначено в роботі [51] для монокристалів SnS<sub>2</sub>.

Зразок S500-90 (рис.5.5в) демонструє непрямий міжзонний перехід з енергією 1,33 еВ та прямий перехід з енергією ЗЗ 1,49 еВ, що є більше, ніж величина ЗЗ основного матеріалу SnS [51,80]. Проте, у роботі [72] одержували таку саму ширину ЗЗ, яка становить 1,5 еВ для плівки SnS, нанесеної методом термічного випаровування. Однією з можливих причин розширення смуги пропускання плівок SnS<sub>2</sub> та SnS можна віднести квантовий розмірний ефект, обумовлений товщиною невеликих кристалітів (менше 20 нм), розташованих на підкладці [80,81].

#### 5.4.2 Вплив товщини плівок SnS<sub>2</sub> на їх оптичні властивості

На рис. 5.6 наведені спектри пропускання від плівок SnS<sub>2</sub> різної товщини.

З рисунку добре видно, що для всіх досліджених шарів спектри мають ділянки сильного ( $h\nu < E_g$ ) та слабого ( $h\nu > E_g$ ) пропускання. Встановлено, що збільшення товщини плівок з 200 до 1700 нм приводить до значної зміни положення краю поглинання матеріалу у бік більших довжин хвиль.

Це обумовлено тим, що оптична ширина забороненої зони матеріалу зменшує своє значення зі збільшенням товщини плівок  $\text{SnS}_2$  (таблиця 5.1). Такий характер зміни спектрів може бути пояснений ефектом зміни ступеня кристалічності плівок та переважною орієнтацією кристалітів в матеріалі, що обумовлює сильну анізотропію його оптичних властивостей [82].

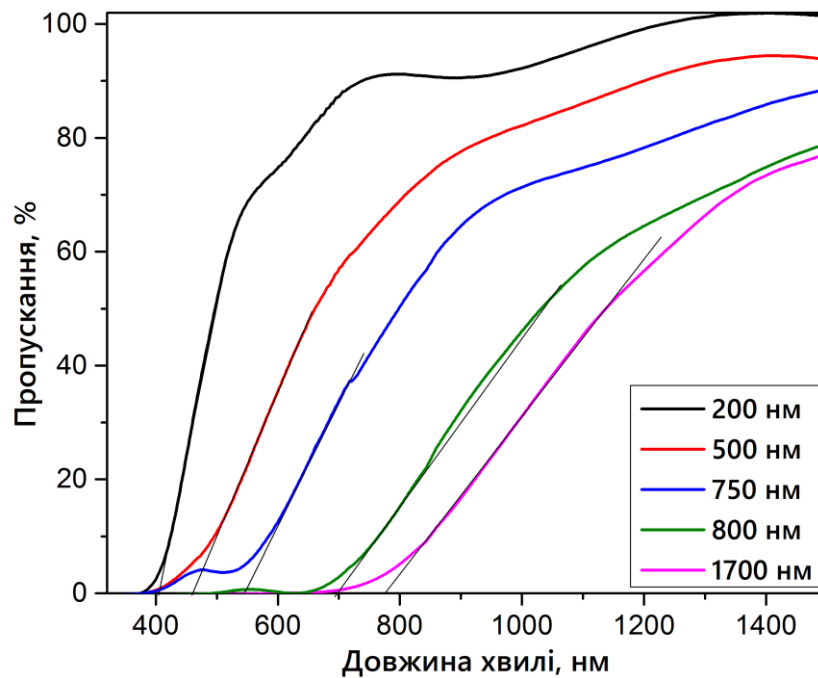


Рисунок 5.6 - Спектри оптичного пропускання від плівок  $\text{SnS}_2$  досліджених при різних товщинах плівки.

Таблиця 5.1 Залежність ширини забороненої зони від товщини плівок  $\text{SnS}_2$

$E_g$ , eV	Товщина плівки, нм
<b>2.98</b>	200
<b>2.72</b>	500
<b>2.68</b>	700
<b>2.56</b>	800
<b>2.44</b>	1700



## 5.5 Електричні властивості

Для того, щоб оцінити темнову провідність зразків до та після відпалу (рис.5.7), вимірювали вольт-амперні характеристики (ВАХ) (I-V). Оскільки контакти олова є омичними для  $\text{SnS}_2$  та  $\text{SnS}$  [83,84], то ці контакти осаджувався на зразки при температурі підкладки  $100^\circ\text{C}$ . Як видно з рисунку 5.7 а, невідпалений зразок має невелике випрямлення струму, що свідчить про наявність електричних бар'єрів при переході  $\text{SnS}_2$ -електричний контакт (ІТО та Sn).

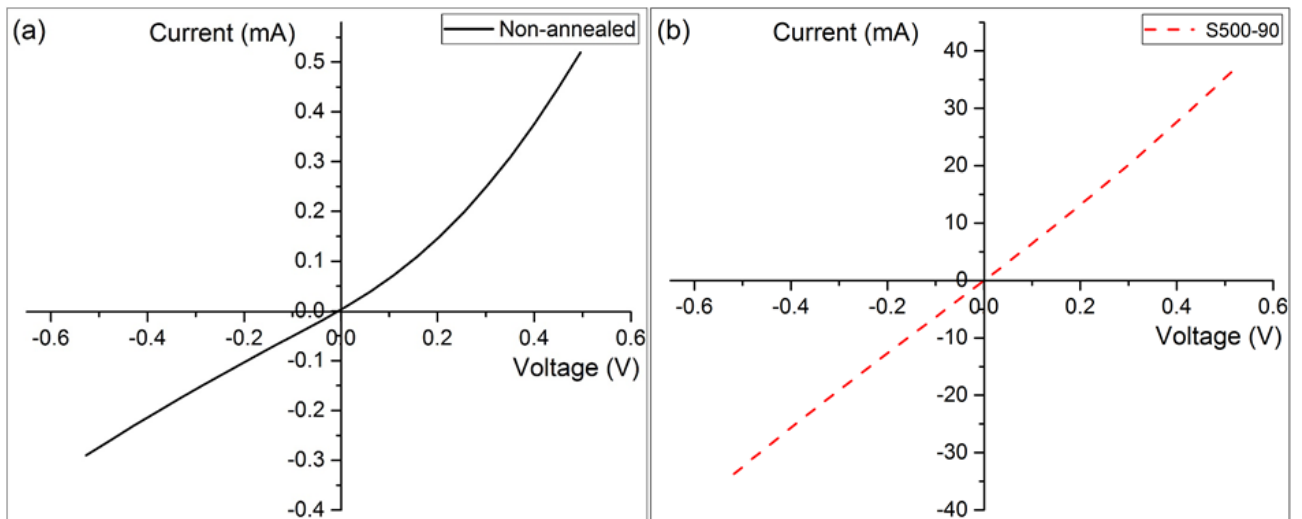


Рисунок 5.7 - ВАХ структур ІТО/ $\text{Sn}_x\text{S}_y$ /Sn: не відпалений зразок (а), зразок S500-90 (б)

Електричний опір невідпаленої плівки становить  $1,01 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Дане значення відповідає значенням, наведеним у роботах. [84-86] для тонких плівок  $\text{SnS}_2$ . У порівнянні з не відпаленою плівкою ВАХ для зразка S500-90 показує лінійну (Омічну) поведінку. Електричний опір плівки становить  $1,18 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Такі значення також спостерігаються в тонких плівках  $\text{SnS}$ , отриманих методами спрій-піролізу [87, 88]. Проте, плівки  $\text{SnS}$ , отримані методом термічного випаровування, демонструють низьку електричний опір  $13\text{-}20 \Omega \cdot \text{cm}$  [89].

## 6 ЛАЗЕРНИЙ ІНДУКОВАНИЙ ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД $\text{SnS}_2$ - $\text{SnS}$ ТА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ У ТОНКІЙ ПЛІВЦІ $\text{SnS}_2$

### 6.1 Морфологія поверхні та хімічний склад

Зміна кольору отриманих зразків  $\text{SnS}_2$  після лазерного опромінення візуально спостерігалася, як і у випадку термічної післяростової обробки. А саме, колір поверхні, опромінений інтенсивністю  $I_1$ , змінювався з жовтого, характерного для  $\text{SnS}_2$  [51], до темно-сірого  $\text{SnS}$ -подібного кольору, що є свідченням випаровування сірки та фазового переходу від  $\text{SnS}_2$  до  $\text{SnS}$ . Як і попередній режим лазерного опромінення, колір поверхні, опромінений інтенсивністю  $I_2$ , змінюється на сірий. Проте колір опроміненої поверхні був світлішим.

Зображення поверхні неопроміненої плівки  $\text{SnS}_2$  показано на рисунку 6.1а. Як видно, тонкі плівки складаються з пластинчастих кристалів, довільно орієнтованих у площині, паралельній поверхні. Збільшене зображення поверхні (рис.6.1а, вставка) показує, що довжина кристалітів становить близько 1 мкм, а їх товщина менше 100 нм. Слід зазначити, що поверхня тонкої плівки є однорідною, тобто без будь-яких великомасштабних дефектів і домішок. Пластиноподібну структуру кристалітів добре видно на зображенні поперечного перерізу, представленого на рис.6.1б. Також можна побачити, що кристаліти добре орієнтовані вздовж площини, перпендикулярної поверхні. Товщина плівок становить близько 4,1 мкм.

Опромінення поверхні інтенсивністю  $I_1$  призводить до агломерації та коалесценції зерен та утворенню острівців довжиною 1 мкм (рис.6.1в). Як видно з рисунку 6.1в (вставка), поверхня острівців є досить однорідною і не містить дефектів, таких як тріщини та порожнини. Слід зазначити, що зображення поперечного перерізу (рис.6.1 г) вказує, що поверхня після лазерного опромінення гладка, а форма кристалітів стала більш круглою. Також товщина зразків зменшилася до 3,6 мкм через випаровування матеріалу.

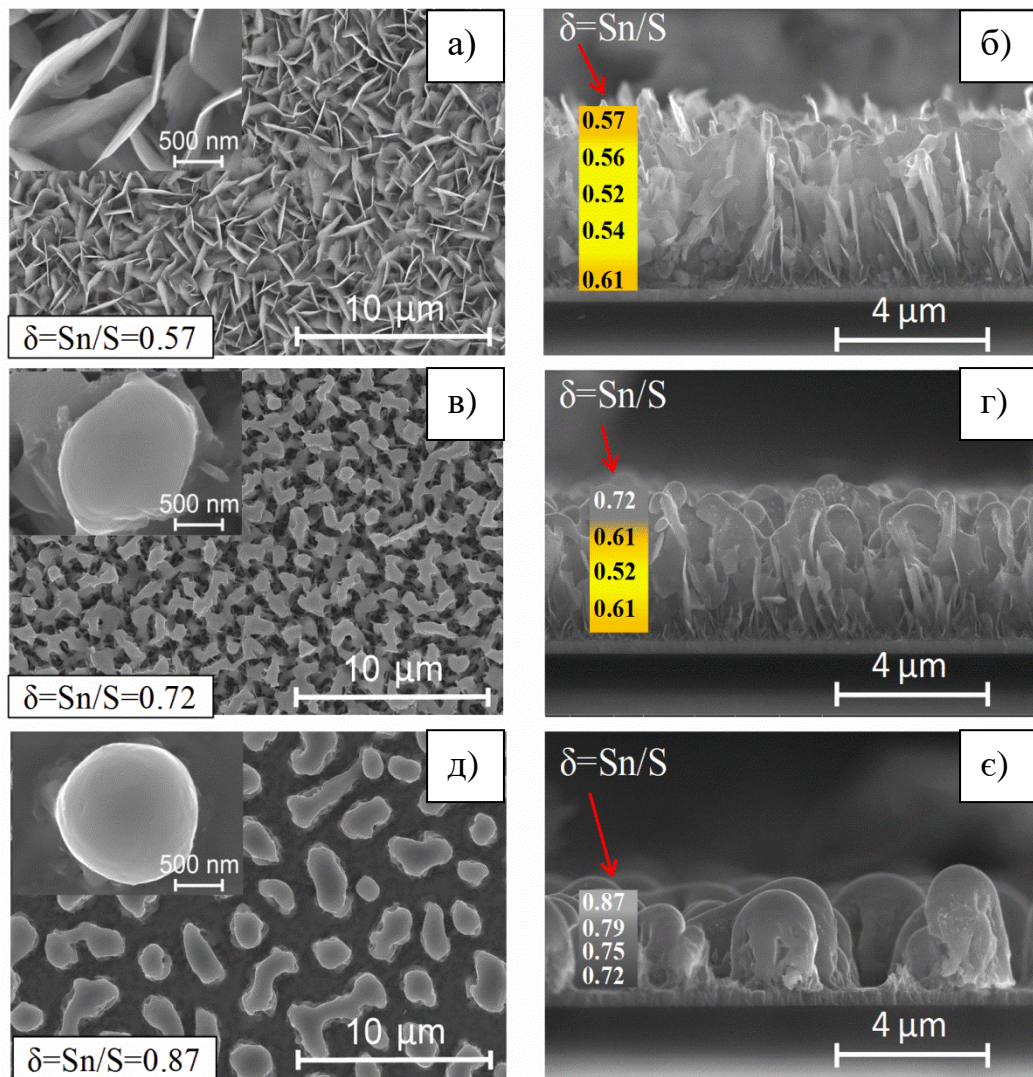


Рисунок 6.1 - Зображення поверхні та поперечного перерізу зразків: неопромінений зразок: (а) - поверхня, (б) - поперечний переріз; зразок відпалений лазером інтенсивністю  $I_1 = 8,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$ : (в) -поверхня, (г) - поперечний переріз; зразок відпалений лазером інтенсивністю  $I_2 = 11,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$ : (д) -поверхня, (е) - поперечний переріз. Результати дослідження хімічного складу ( $\delta = \text{Sn}/\text{S}$ ) на поверхні та на сколі представлені на вставках (положення значень  $\delta$  на зображеннях сколу відповідає точці вимірювання).

Застосування більш інтенсивного лазерного опромінення  $I_2$  призводить до подальшого розширення острівців завдяки агломерації, і збільшується відстань між ними на поверхні. Як впливає з рисунку 6.1 д, середня довжина островів коливається від 1 мкм (у цьому випадку вони мають круглу форму: рис.6.1д

(вставка)) до 5 мкм. Поперечний перетин (рис.6.1є) показує, що кристаліти об'єднувалися, та утворювали острівки з середньою висотою 2,8 мкм [18].

Дослідження зразків з використання атомно-силового мікроскопа (AFM) дозволяє нам точніше визначати розмір зерна та шорсткість поверхні. Сканування AFM та профілі висоти представлені на рисунку 6.2. Як показано на рисунку 6.2а, середня товщина та довжина пластинчастих кристалітів неопроміненого зразка 1 і 2 мкм відповідно. Крім того, з використанням профілю висоти було встановлено, що товщина пластинчастого кристаліту зменшується з висотою до 0,1 мкм у верхній частині кристалітів. Таким чином, можна зробити висновок, що кристаліти мають конусоподібний профіль. Шорсткість неопроміненого зразка становить близько 0,7 мкм.

Порівнюючи рис 6.2а та рис.6.2б, було встановлено, що під час опромінення з інтенсивністю  $I_1$  гострі кристаліти об'єднувалися у більші гладкі конусоподібні острівки. Середній діаметр таких конусів біля основи становить більше 2 мкм, а зверху - 0,5 мкм. Відстань між конусами становить близько 2,4 мкм. Шорсткість опроміненої поверхні становить близько 0,6 мкм (рис.6.2 б). Під більш інтенсивним лазерним опроміненням з інтенсивністю  $I_2$  діаметр острівців збільшується до 2,5 мкм біля основи та 1,5 мкм у верхній частині (рис.6.2в). Сканування AFM (рис.6.2в) підтверджує результати дослідження поверхні (рис.6.1 д): відстань між островами збільшується до приблизно 3,5 мкм із збільшенням інтенсивності опромінення. Крім того, шорсткість поверхні близька до висоти острівців приблизно 3 мкм, що спостерігається на зображеннях поперечного сколу зразків (рис.6.1є). Таким чином, було встановлено, що поверхня зразка складається з вільно розташованих острівців у формі крапель, які утворюються за рахунок плавлення і агломерації кристалітів.



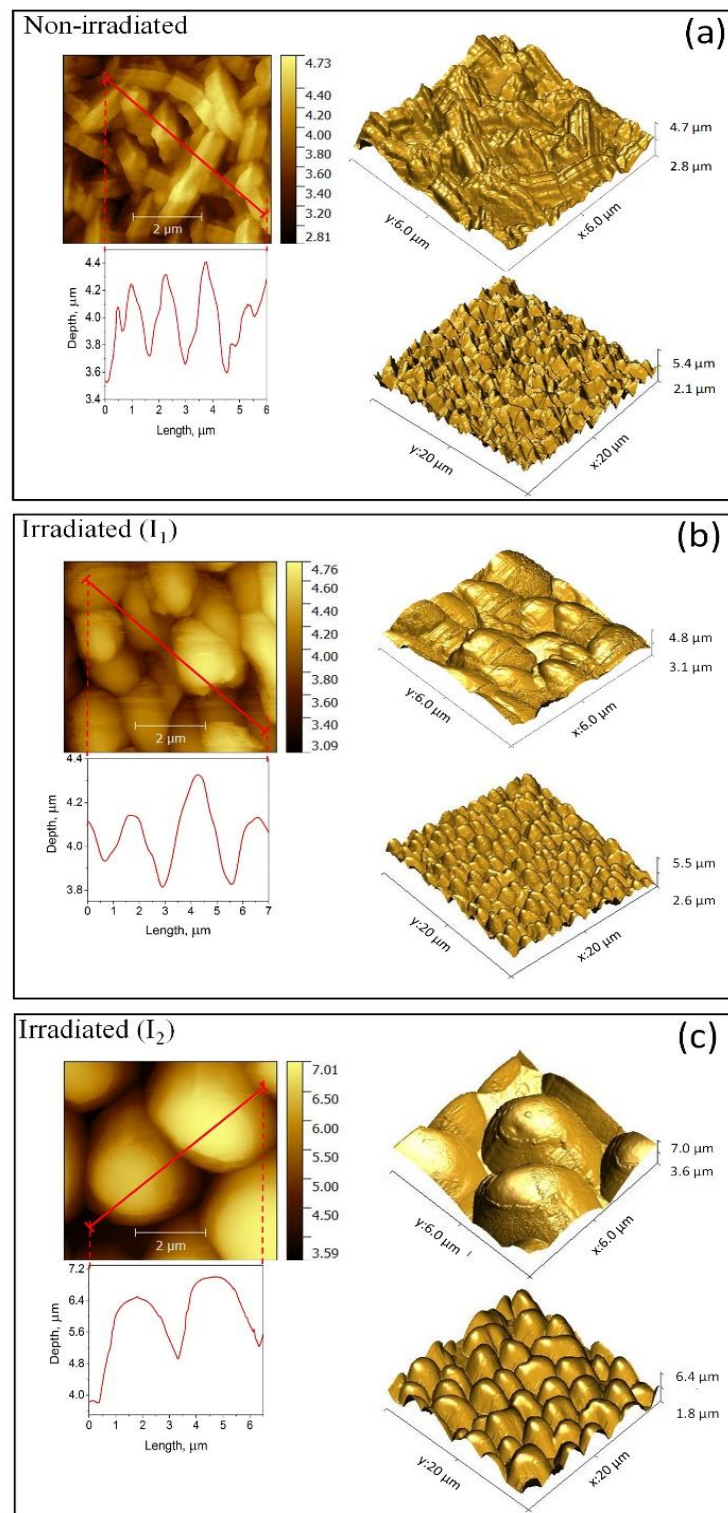


Рисунок 6.2 - 3D зображення поверхні з їх профілем (вздовж червоної лінії на поверхні): неопромінений зразок (а); зразки, відпалені лазером інтенсивністю  $I_1 = 8,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$  (б) і інтенсивністю  $I_2 = 11,5 \text{ МВт} / \text{см}^2$  (в).

Було встановлено, що стехіометричний склад  $\text{SnS}_2$  становить  $\delta = 0,46$  [51] і  $\delta = 0,5$  [56] (де  $\delta = [\text{Sn}]/[\text{S}]$  (%)). Проте в роботі [98, 99] аналіз EDS показує більш багатокomпонентний склад, що становить близько  $\delta=0,54$ , тоді як

рентгеноструктурні та раманівські спектри виявляють однофазову структуру зразків. У нашому дослідженні EDS-аналіз поверхні неопромінених зразків показує хімічний склад, збагачений Sn, а саме, значення  $\delta$  дорівнює 0,57 (вкладка на рис.6.1а). Це можна пояснити повторним випаровуванням сірки під час осадження. Сканування поверхні показує однорідність концентрації. Відмічено невелике відхилення хімічного складу поперечного перерізу. Зокрема, як випливає з рисунку 6.1б, концентрація Sn зменшується з глибиною до  $\delta = 0,52$  (вершині зразка поперечного перерізу) і трохи збільшується до  $\delta = 0,54$ . Шар на підкладці показує найвищу складову Sn  $\delta = 0,61$ . Ми припускаємо, що це може бути пов'язано з взаємодією променя EDS з оловом, що міститься в покритті ІТО.

Аналіз EDS зразка, опромінених з інтенсивністю  $I_1$  (темно-сіра поверхня), підтверджує наше припущення, що зміна кольору від початкового жовтого до темно-сірого пояснюється випаровуванням сірки з поверхні. Поверхневий склад опромінених зразків  $\delta = 0,72$  (рис.6.1 в). Аналіз поперечного перерізу на хімічний склад (рис.6.1г) показує, що товщина шару зі складом  $\delta = 0,72$  становить близько 1 мкм. Хімічний склад, що знаходиться поруч із цим шаром, показує  $\delta = 0,61$ , що вказує на більшу концентрація Sn, в порівнянні з неопроміненим зразком на тій же глибині. Хімічний склад посередині поперечного перерізу зразка та на підкладці аналогічний хімічному складу в неопроміненому зразку. Це свідчить про те, що глибина впливу лазерного опромінення з інтенсивністю  $I_1$  становить близько 2 мкм.

Аналіз EDS поверхні, опроміненої інтенсивністю  $I_2$  (світло-сіра поверхня), показує, що підвищення потужності лазера призводить до більш інтенсивного випаровування сірки, а отже збагачення поверхні металом. Поверхневий хімічний склад виявився  $\delta = 0,87$  (рис.6.1 д). Крім того, як видно з рис.6.1 є, втрата сірки відбувається на всій глибині зразка. Зокрема, концентрація Sn монотонно зменшується з збільшенням глибини з  $\delta = 0,87$  на поверхні до  $\delta = 0,72$  на підкладці. Таким чином, утворився градієнт концентрації Sn внаслідок зменшення впливу лазерного опромінення на глибину [18].

Слід зазначити, що точність вимірювань EDS шорстких поверхонь може становити лише 5 ат.% [100]. Тим не менше, отримані результати хімічного складу досить надійні для визначення загальної тенденції впливу лазерного опромінення на хімічний склад зразків.

## 6.2 Дослідження структури

Щоб уникнути неправильної інтерпретації результатів рентгеноструктурних досліджень внаслідок накладання відбитків від  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  та підкладки з ІТО, були додатково проведені структурні вимірювання скляної підкладки з покриттям ІТО. Як видно з рисунку 6.3 а, на рентгенограмі відображаються дифракційні лінії, характерні для ІТО [101,102].

Рентгенограми від неопромінених та опромінених зразків представлені на рисунку 6.3 б-г. Як впливає з рисунку 6.3 б, неопромінений зразок є однофазним гексагональним  $\text{SnS}_2$ . Зокрема, було виявлено відбиття від площин (001), (100), (101), (110) та (111) при  $15^\circ$ ,  $28,4^\circ$ ,  $32,2^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $52,6^\circ$ , що відповідають гексагональному 2H- $\text{SnS}_2$  [103]. Розраховані значення параметра решітки були такими:  $a = 0.3646$  нм і  $c = 0.5859$  нм. Значення  $a$  та  $c$  добре узгоджується з довідковими даними [57].

Опромінення зразка з інтенсивністю  $I_1$  сильно вплинуло на фазовий склад плівок. А саме пік (111) на куті відбиття  $2\theta=31.8^\circ$  пов'язаний з  $\text{SnS}$  [60], добре спостерігається на плечі піка (101), фази  $\text{SnS}_2$ . Також були виявлені слабкі піки на кутах  $16,2^\circ$  та  $26,6^\circ$ , що відповідають відбиттям від площин (120) та (111) фази  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  [59] (рис.6.3в). Враховуючи результати аналізу EDS поперечного перерізу опромінених зразків, можна зробити висновок, що фази  $\text{SnS}$  та  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  переважно розташовані в поверхневому шарі.

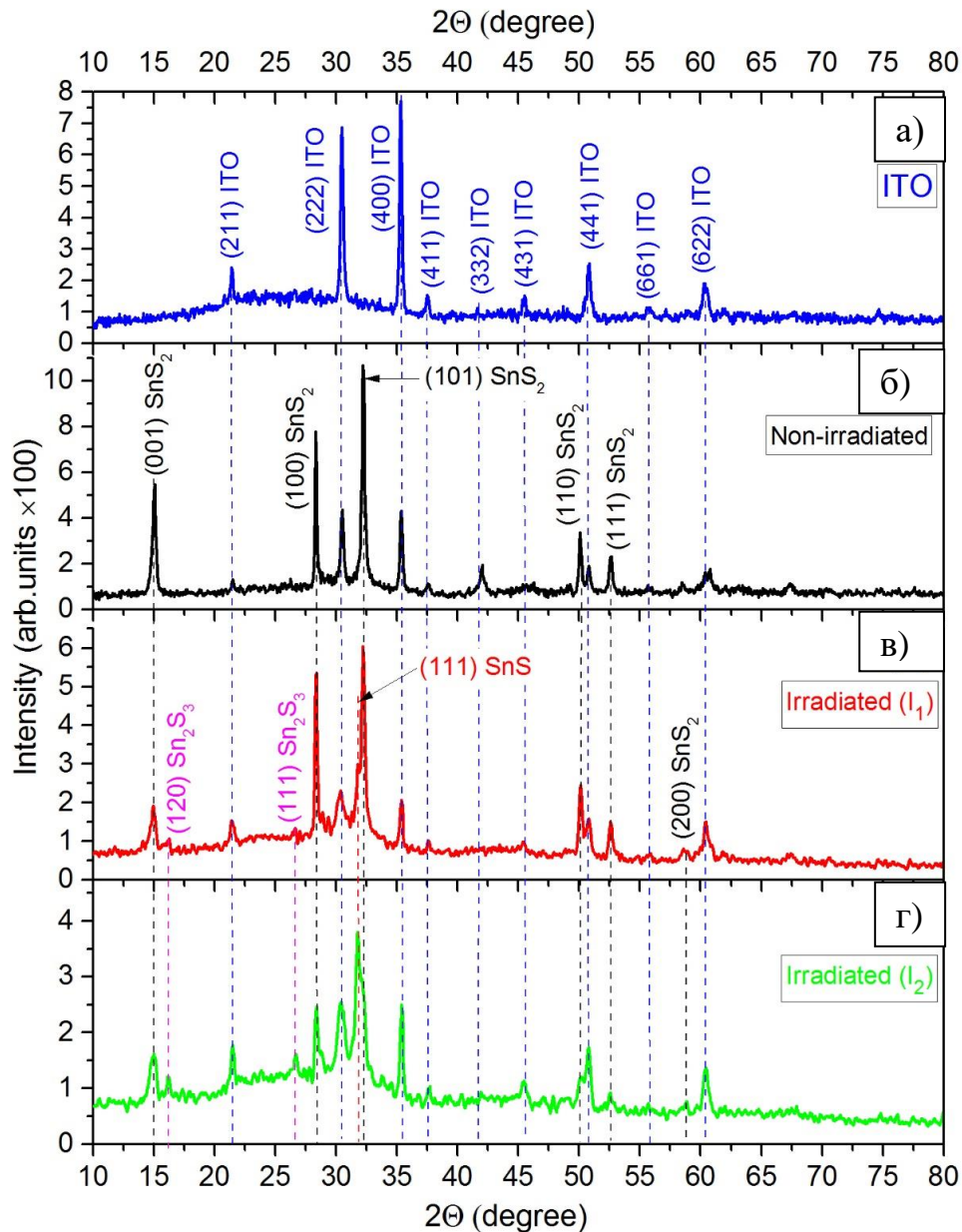


Рисунок 6.3 Рентгеноструктурні характеристики зразків: підкладка з покриттям ІТО (а); неопромінений зразок (б); зразки, відпалені лазером інтенсивністю  $I_1 = 8,5 \text{ МВт/см}^2$  (в) і інтенсивністю  $I_2 = 11,5 \text{ МВт/см}^2$  (г).

Для зразка, опроміненого інтенсивністю  $I_2$ , збільшення інтенсивностей лінії (111), пов'язаної з SnS, а також ліній (120) та (111) пов'язаними з Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, свідчить про збільшення концентрації цих фаз (рис.6.3 г) Крім того, найбільша інтенсивність лінії (111) фази SnS на куті відбивання  $31,8^\circ$  показує, що ця фаза SnS домінує над фазами SnS<sub>2</sub> та Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [18].



### 6.3 Раманівське дослідження

Для ідентифікації фаз  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  та  $\text{SnS}$  на раманівських спектрах, що досліджувались, ми використовували довідкові дані про їх частоти в монокристалах [61-63, 104]. Тим не менш, комбінаційний аналіз тонких плівок полікристалічних матеріалів може ускладнюватися зміщенням та розширенням піків у порівнянні з такими самими піками в монокристалах через границі зерен, дефекти та напруженість [105-108].

Для надійного фазового аналізу з'єднань  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  енергія збудження повинна бути близькою до ширини забороненої зони досліджуваної фази. У цьому випадку можна очікувати високого поглинання випромінювання збудження або навіть резонансних умов [109], а отже, і високого співвідношення сигнал/шум у спектрах комбінації. Беручи до уваги різницю енергій забороненої зони  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  та  $\text{SnS}$ , ми використовували дві довжини хвиль збудження. А саме, для ідентифікації фази  $\text{SnS}$  оптимальним є збудження лазером з довжиною хвилі  $\lambda=514$  нм, оскільки енергія збудження ( $E = 2,41$  еВ) близька до ширини забороненої зони  $\text{SnS}_2$  ( $E_g = 2,24$  еВ). Для ідентифікації фаз  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  і  $\text{SnS}_2$  з шириною забороненої зони ( $E_g=1,09$  еВ) та ( $E_g = 1,35$  еВ) відповідно, більш придатним є ІЧ-збудження з довжиною хвилі  $\lambda=785$  нм ( $E = 1,58$  еВ).

Раманівські спектри, виміряні зі збудженням 514 нм, представлені на рисунку 6.4. Якісні спектри з великим співвідношенням сигнал/шум неопроміненого зразка (рис.6.4) були отримані з тривалістю експозиції 120 с, а густина потужності лазера збудження  $33,89$  Вт/см<sup>2</sup>. Збільшення часу експозиції до 200 с не призвело до значних змін у якості спектрів та інтенсивностей піків. Слід зазначити, що для запобігання пошкодження зразка через перегрів, щільність енергії збудження не перевищувала  $33,89$  Вт / см<sup>2</sup>.

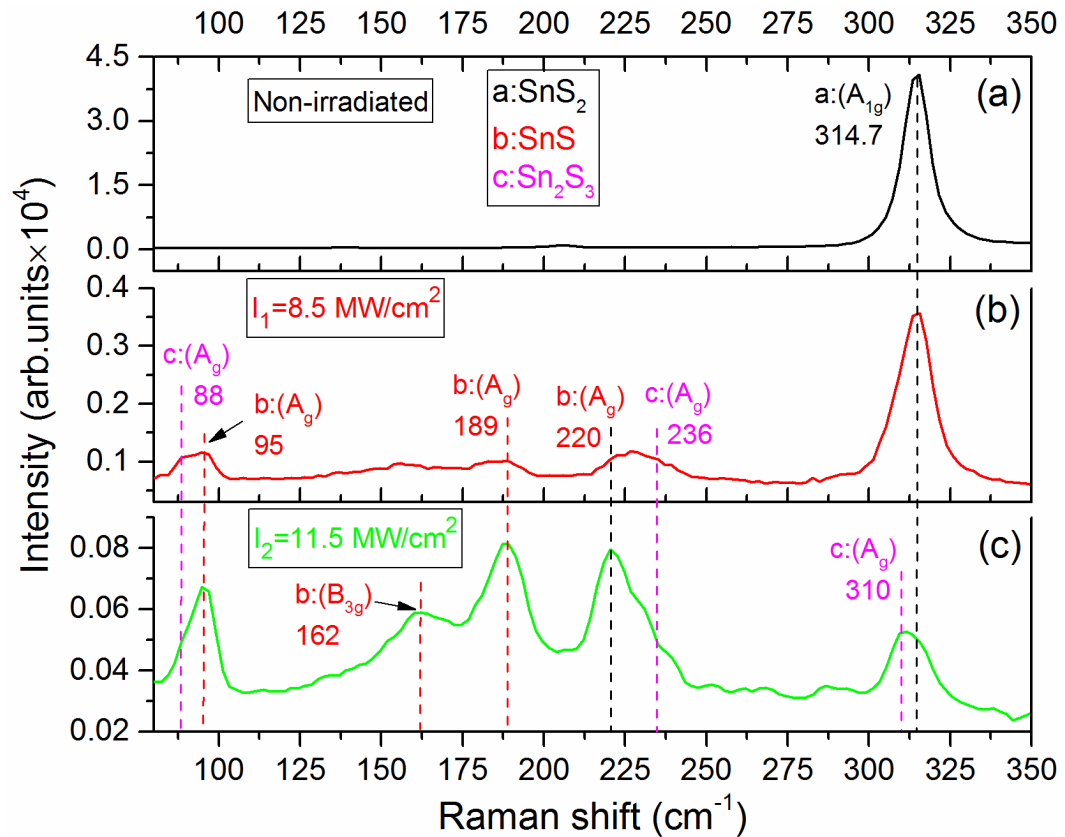


Рисунок 6.4 - Раманівський спектр зразків, отриманих при збудженні зеленим  $\text{Ar}$  лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 514$  нм: неопромінений зразок (а); зразки, відпалені лазером інтенсивністю  $I_1 = 8,5$  МВт/см<sup>2</sup> (б) і інтенсивністю  $I_2 = 11,5$  МВт/см<sup>2</sup> (в).

Як видно з рисунку 6.4а, спектр комбінації неопромінених зразків показує пік високої інтенсивності при  $314,7$  см<sup>-1</sup>. Цей пік може бути визначений оптичним фононним режимом  $A_{1g}$  політипу  $2H\text{-SnS}_2$  з гексагональною симетрією, яка пов'язана з зв'язуванням Sn-S у площині а-с [61,110,111]. Частоти спостережуваних піків та їх можлива інтерпретація наведені в таблиці 6.1. Структура політипу  $2H\text{-SnS}_2$  передбачає наявність слабого режиму  $E_g$  при  $205$  см<sup>-1</sup> поряд з сильним режимом  $A_{1g}$  (табл.6.1) [61]. Нажаль, режим "E<sub>g</sub>" не був чітко виявлений. Ми спостерігали лише дуже невелике збільшення інтенсивності близько  $204$  см<sup>-1</sup> (рис.6.4а). Відсутність інших режимів на спектрах комбінаційного випромінювання підтверджує однофазну гексагональну структуру неопроміненого зразка  $\text{SnS}_2$ . Слід зазначити, що цей висновок узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу [18].

Таблиця 6.1 Можлива інтерпретація досліджуваних раманівських піків.

Фаза	Кристалічна симетрія	Частотні режими, $\text{cm}^{-1}$						
		Довідкові дані [33,34,36]	Неопромінений зразок		Опрмінений зразок з інтенсивністю $I_1=8.5 \text{ МВт/см}^2$		Опрмінений зразок з інтенсивністю $I_2=11.5 \text{ МВт/см}^2$	
			збудження		Збудження		Збудження	
			Лазер	ІЧ	Лазер	ІЧ	Лазер	ІЧ
SnS <sub>2</sub>	A <sub>1g</sub>	315	314.7	314.5	314.7	314.5	314.7	314.5
	E <sub>g</sub>	205	204	204	-	-	-	-
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	A <sub>g</sub>	308±2	-	-	-	309	310	309
		236±2	-	-	236	-	236	-
		154±2	-	-	-	154	-	154
		~ 90	-	-	88	88	88	88
SnS	A <sub>g</sub>	218±2	-	-	220	222	220	221
		192±2	-	-	189	184	189	184
		95±2	-	-	95	95	95	95
	B <sub>3g</sub>	164±2	-	-	-	-	162	-
	B <sub>2g</sub>	290±4	-	-	-	288	-	288
		160	-	-	-	-	-	-
		85±2	-	-	-	-	-	

Як видно з рисунку 6.4 б, опромінення зразків з інтенсивністю  $I_1$  призводить до появи додаткових трьох широких слабких піків з центрами на 92, 189 та 227  $\text{cm}^{-1}$ . Беручи до уваги результати досліджень EDS та XRD для опромінених зразків, ми припустили, що ці піки пов'язані з фазами SnS та SnS<sub>2</sub>. Відповідно до правил відбору [62], наявність та частоти режиму комбінації залежать від орієнтації кристалічної решітки відносно напрямку падаючого і розсіяного фотонів. Як показано в роботах [62,104], в більшості випадків режим A<sub>g</sub>, пов'язаний з склеюванням в площині а-с, і є домінуючим для фаз SnS та Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Також, у деяких випадках орієнтації кристалічної решітки можна спостерігати менш інтенсивні моди B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> та B<sub>3g</sub> (табл. 6.1) [62,104]. Крім того, у випадку Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> експериментально спостерігався лише режим A<sub>g</sub> [63,112]. Як видно з рис.6.4с, пік при 92  $\text{cm}^{-1}$  складається з двох пересічних піків при 88  $\text{cm}^{-1}$  і 95  $\text{cm}^{-1}$ , що відносяться до режиму A<sub>g</sub> фаз Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і SnS відповідно. Широкий слабкий пік при 189  $\text{cm}^{-1}$  також може бути інтерпретований до режиму A<sub>g</sub> фази

SnS (табл. 6.1). Ми передбачаємо, що інший широкий слабкий пік, розміщений на  $227\text{ cm}^{-1}$ , пов'язаний з двома близькими  $A_g$  режимами SnS і  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  при значеннях частоти  $220$  і  $236\text{ cm}^{-1}$  відповідно (табл. 6.1). Проте важко визначити точне положення піків. Слід зазначити, що режим  $A_g$  фази  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  при  $308\text{ cm}^{-1}$  на спектрі не спостерігався, можливо, через його перекриття з широким режимом  $A_{1g}$  фази  $\text{SnS}_2$  при  $314,7\text{ cm}^{-1}$ .

Як було показано рентгеноструктурним аналізом та EDS, опромінення зразка з більшою інтенсивністю  $I_2$  призводить до збільшення концентрації фаз SnS та  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . Цей висновок підтверджується раманівською спектроскопією. Відносна інтенсивність станів, пов'язаних з SnS та  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  значно збільшується, тоді як інтенсивність стану  $A_{1g}$  фази  $\text{SnS}_2$  зменшується (рис.6.4с). Тут домінуючим є стан  $A_g$  фази SnS. Крім того, спостерігався ще один стан  $B_{3g}$  фази SnS при  $162\text{ cm}^{-1}$ .

Спектри комбінаційного випромінювання, виміряні з ІЧ-збудженням  $785\text{ nm}$ , представлені на рисунку 6.5. Спектри гарної якості неопроміненого зразка (рис.6.5 а) були отримані за допомогою короткого періоду експозиції  $30\text{ s}$  та щільністю лазера збудження  $2,22\text{ Вт/см}^2$ . Встановлено, що, на відміну від досліджень опромінених зразків із збудженням за допомогою зеленого лазера, збільшення часу експозиції (в даному випадку від  $10$  до  $30\text{ s}$ ) призвело до значного покращення якості раманівських спектрів, а також збільшення відносна інтенсивність SnS- і  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ -споріднених станів (рис.6.5 (b, c)). Таким чином, проаналізовано спектр, виміряний з тривалістю експозиції  $30\text{ s}$  [18].

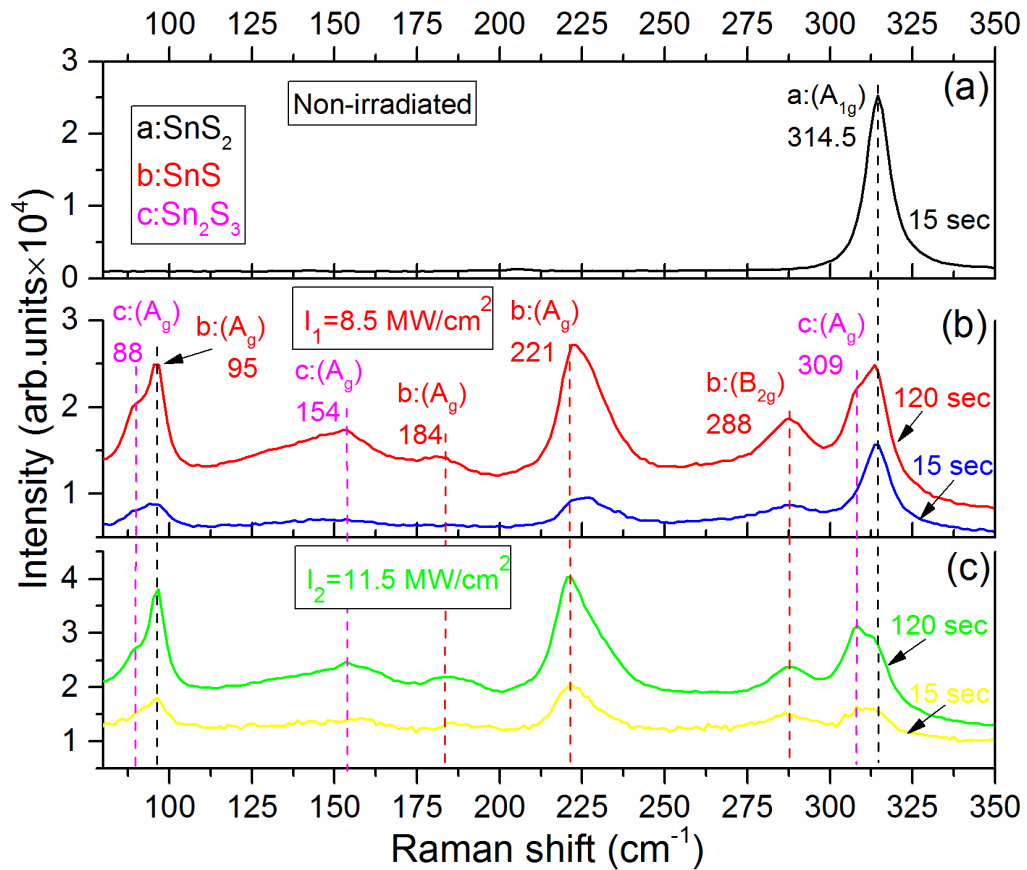


Рисунок 6.5 - Раманівські спектри зразків, отриманих при збудженні ІЧ-лазером  $\lambda = 785$  нм та різним періодом експозиції 10 або 30 с: неопромінений зразок (а); зразки, відпалені лазером з інтенсивністю  $I_1 = 8,5$  МВт/см<sup>2</sup> (б) та з інтенсивністю  $I_2 = 11,5$  МВт/см<sup>2</sup> (в).

Використання ІЧ-випромінювання для раманівського аналізу неопромінених зразків SnS<sub>2</sub> дає подібні результати до тих, що отримані з використанням зеленого лазера. Зокрема, як впливає з рисунку 6.5а, раманівський спектр неопромінених зразків показує один добре виражений стан A<sub>1g</sub> фази SnS<sub>2</sub> при 314,5 см<sup>-1</sup>. Загалом спектр, виміряний з використанням ІЧ-збудження для опромінених зразків, підтверджує результати, отримані при збудженні зеленим лазером. А саме, спостерігається тенденція збільшення відносної інтенсивності SnS- та Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-споріднених станів у порівнянні з станом A<sub>1g</sub> фази SnS<sub>2</sub> з збільшенням інтенсивності лазерного опромінення. На відміну від раманівських спектрів, виміряних з збудженням зеленим лазером, спектри, отримані при ІЧ-збудженні, демонструють сильні SnS- та Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-спектри, навіть для зразка, опроміненого інтенсивністю  $I_1$ . Зокрема, SnS-пов'язаний A<sub>g</sub>-стан на

частоті  $221\text{ см}^{-1}$  домінує на обох спектрах зразків, опромінених інтенсивністю  $I_1$  і  $I_2$ . Як було вказано вище, це можна пояснити тим, що порівняно вузькозонне з'єднання SnS та  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  взаємодіють набагато сильніше з ІЧ діапазоном, ніж довжиною хвилі зеленого випромінювання. У результаті чітко спостерігаються три піки стану  $A_g$  пов'язані з фазою SnS на частотах  $95, 184$  і  $221\text{ см}^{-1}$  і пік, який може бути пов'язаний з станом  $B_{2g}$  при  $288\text{ см}^{-1}$ , (а також три піки стану  $A_g$  фази  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  при  $88, 154$  і  $309\text{ см}^{-1}$ ).

Для вивчення просторового розподілу фаз проведено мікро-раманівське зображення з використанням ІЧ-збудження неопромінених та опромінених поверхонь. Для порівняння з опроміненою поверхнею одна сторона зразка залишилася без опромінення. З іншої сторони, дві прямокутні області були опромінені лазером з різною інтенсивністю  $I_1$  і  $I_2$ . Внаслідок цього на поверхні зразків утворилися три зони, розміщені поруч (рис. 6.6 а, б). Ці області візуально відрізнялись, оскільки вони мали різний колір. Неопромінена ділянка була жовтого кольору, а ділянки, опромінені лазером з інтенсивністю  $I_1$  і  $I_2$ , були сірого та світло-сірого кольору відповідно. Краї опромінених ділянок не були явно вираженими, а вузькі зони між опроміненими ділянками мали змішаний жовто-сірий або сірий-світлосірий кольори (рис.6.6 а, б). Це можна пояснити неоднорідною щільністю лазерного пучка. Перекриття лазерних пучків під час покрокового сканування забезпечує рівномірний розподіл щільності лазерного опромінення. Таким чином, нерівномірність лазерного пучка виявляється лише на краях відсканованої області.

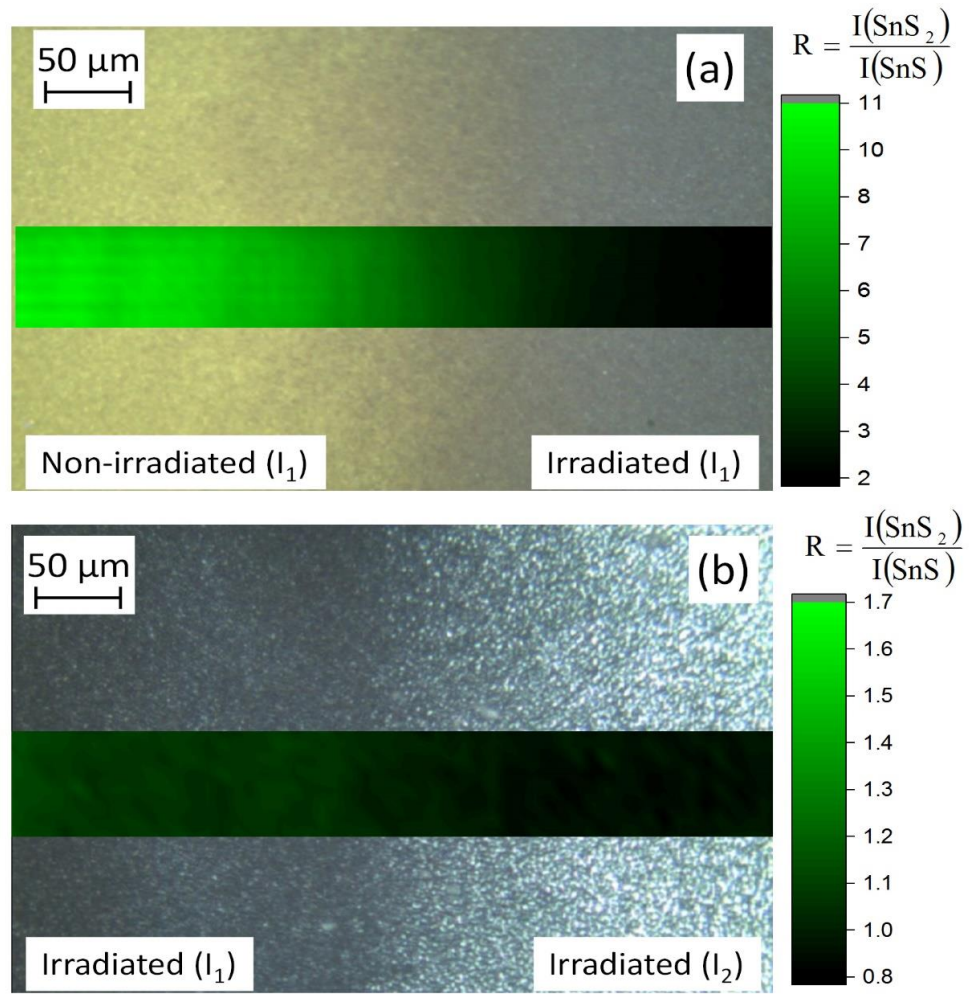


Рисунок 6.6 - Зображення поверхні зразка з використанням ІЧ-збудження: неопромінена і опромінена з інтенсивністю  $I_1 = 8,5 \text{ МВт/см}^2$  поверхні (а), опромінені поверхні з інтенсивностями  $I_1 = 8,5 \text{ МВт/см}^2$  та  $I_2 = 11,5 \text{ МВт/см}^2$  (б).

Для кожного мікро-Раманівського спектру задавались наступні параметри вимірювання: щільність лазерного збудження  $0,05$  і час експозиції  $10$  с. Таким чином, спектр сканування був подібний до спектра, виміряного з тривалістю експозиції  $30$  с (рис.6.5 (б, в)). Відсканована область включає не опромінену та опромінену поверхні з інтенсивністю  $I_1$ , або поверхні, що опромінювалися інтенсивностями  $I_1$  і  $I_2$ , як показано на рис.6.6 а, б. Це дозволяє порівняти дію лазерного опромінення на поверхневий розподіл фаз. В якості параметру дослідження було використано співвідношення пікових інтенсивностей ( $R = I(\text{SnS}_2)/I(\text{SnS})$ ) стану  $A_{1g}$  фази  $\text{SnS}_2$  при частоті  $314,5 \text{ см}^{-1}$  та стану  $A_g$  фази  $\text{SnS}$  при частоті  $95 \text{ см}^{-1}$ .

Як видно з рисунку 6.6а, значення  $R$  для неопроміненої жовтої поверхні становить близько 10. В основному це відповідає співвідношенню інтенсивності  $A_{1g}$  інтенсивності фону. Це означає, що не було виявлено піку  $A_g$  фази SnS при частоті  $95 \text{ см}^{-1}$ . Таким чином, неопромінена жовта поверхня, відповідає одиничній фазі SnS<sub>2</sub>. Значення  $R$  зменшується в перехідній зоні між неопроміненою та опроміненими областями, що вказує на появу стану  $A_g$  фази SnS. Цей стан стає більш вираженим для опроміненої області. Інтенсивність стану  $A_{1g}$  фази SnS<sub>2</sub> в цьому випадку лише в два рази вище, ніж стан  $A_g$  фази SnS ( $R = 2$ ). Слід зазначити, що поверхневий розподіл значень  $R$  для опроміненої поверхні досить однорідний. Це вказує на однорідний розподіл по поверхні фаз SnS та SnS<sub>2</sub>.

Значення  $R$  для поверхні, опроміненої інтенсивністю  $I_2$ , становить менше 1. Це вказує на домінування фази SnS. Також, зображення показує неоднорідний розподіл  $R$ . А саме, значення  $R$  змінюється по поверхні від 0,8 до 1. Це можна пояснити неоднорідним розподілом по поверхні фаз SnS та SnS<sub>2</sub>. З іншого боку, беручи до уваги, що поглинання лазерного збудження залежить не тільки від фазового складу, а й від властивостей поверхні, нерівномірний розподіл  $R$  може бути пов'язаний з високою шорсткістю поверхні, утвореної крапельними острівцями (рис.6.1є).

#### 6.4 Оптичні властивості

Спектри відбивання та пропускання від зразків представлені на рисунку 6.7 (а, б). Слід зазначити, що на спектрі пропускання від плівки SnS<sub>2</sub>, нанесеної на скляну підкладку з підшаром ІТО, спостерігався мінімум при довжині хвилі близько 1100 нм. Припускалось, що цей мінімум пояснюється наявністю струмопровідного підшару ІТО. Тому, для того щоб уникнути впливу ІТО на оптичні спектри відбивання та пропускання від не опроміненого (SnS<sub>2</sub>) та опромінених зразків, для вимірювань були використані зразки отримані на скляних підкладках. Дані плівки були отримані та опромінені при тих же



умовах, що і зразки нанесені на склі з підшаром ІТО. Як і очікувалось, мінімум який спостерігався для зразків з підшаром ІТО при довжині хвилі близько 1100 нм, не був зафіксований на спектрі пропускання від зразка скло/SnS<sub>2</sub>. Таким чином, для подальшого дослідження оптичних спектрів, були використані зразки отримані на скляних підкладках.

Як видно з рис. 6.7, лазерний відпал сильно впливає на оптичні властивості плівок. Зокрема, коефіцієнт пропускання, від зразків опромінених при інтенсивності лазерного випромінювання  $I_1$  та  $I_2$ , зменшився приблизно на 20% та 30%, відповідно. Край зони пропускання  $E_{t1}$  змістився з 2,48 еВ, для неопромінених разків, до  $E_{t2} = 1,72$  еВ та  $E_{t4} = 1,59$  еВ для зразків опромінених при інтенсивності лазерного випромінювання  $I_1$  та  $I_2$ , відповідно. Важливо відзначити, що для зразка опроміненого з інтенсивністю  $I_1$ , також спостерігається додатковий край пропускання з енергією  $E_{t3} = 2,72$  еВ. Цей край може бути пов'язаний з присутністю нижнього шару SnS<sub>2</sub> двошарової структури SnS<sub>2</sub>/SnS, яка була утворена після лазерного опромінення.

Подібний ефект лазерного опромінення також спостерігався на спектрах оптичного відбивання. А саме, значення коефіцієнту відбивання для опромінених зразків зменшився та край зони оптичного відбивання  $E_{r1}$  змістився з 2,48 еВ, для неопромінених зразків, до  $E_{r2} = 1,8$  еВ та  $E_{r3} = 1,72$  еВ для зразків опромінених при інтенсивності лазерного випромінювання  $I_1$  та  $I_2$ , відповідно. Зсув краю коефіцієнта пропускання і відбивання може бути пояснений фазовим переходом від сполуки SnS<sub>2</sub> до SnS. Зменшення коефіцієнта відбивання і пропускання відбувається не тільки через фазовий перехід, а й через модифікацію поверхні після її опромінення. Зокрема, ми припускаємо, що розсіювання світла на пластинчатих зернах, для опромінених зразків, може суттєво відрізнитися від краплеподібних острівців, які спостерігаються на поверхні опромінених зразків.

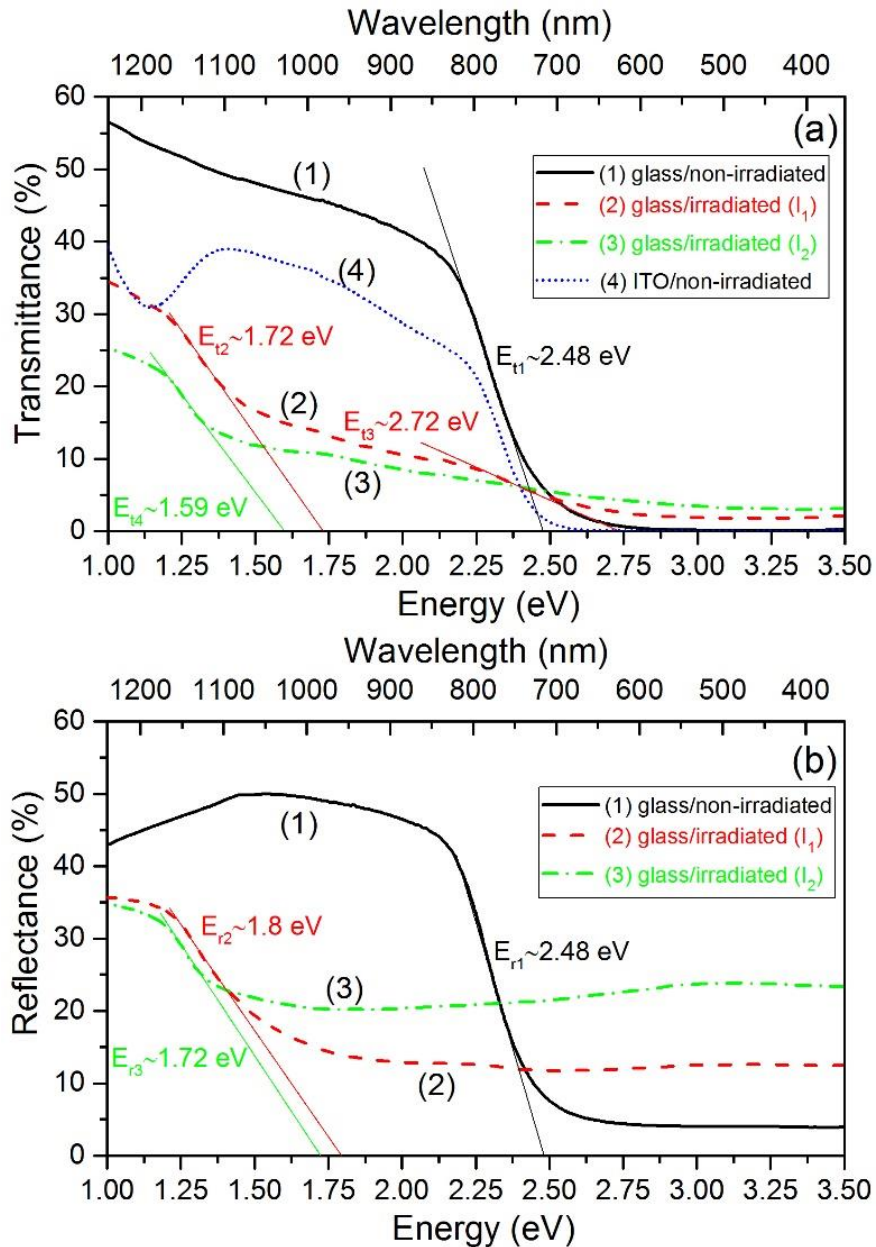


Рисунок 6.7 - Спектри відбивання (а) та пропускання (б): неопромінений зразок (1); зразки, опромінені лазером з інтенсивністю  $I_1 = 8,5$  МВт/см<sup>2</sup> (2) та з інтенсивністю  $I_2 = 11,5$  МВт/см<sup>2</sup> (3).

Для більш прецизійного визначення ширини забороненої зони, використовуючи спектри оптичного пропускання та відбивання, був розрахований коефіцієнт оптичного поглинання для отриманих плівок. Після чого, значення ширини забороненої зони для прямих та непрямих між зонних переходів визначались шляхом побудови  $(\alpha h\nu)^2$  та  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ , відповідно, від енергії фотонів  $h\nu$  (рис.6.8).

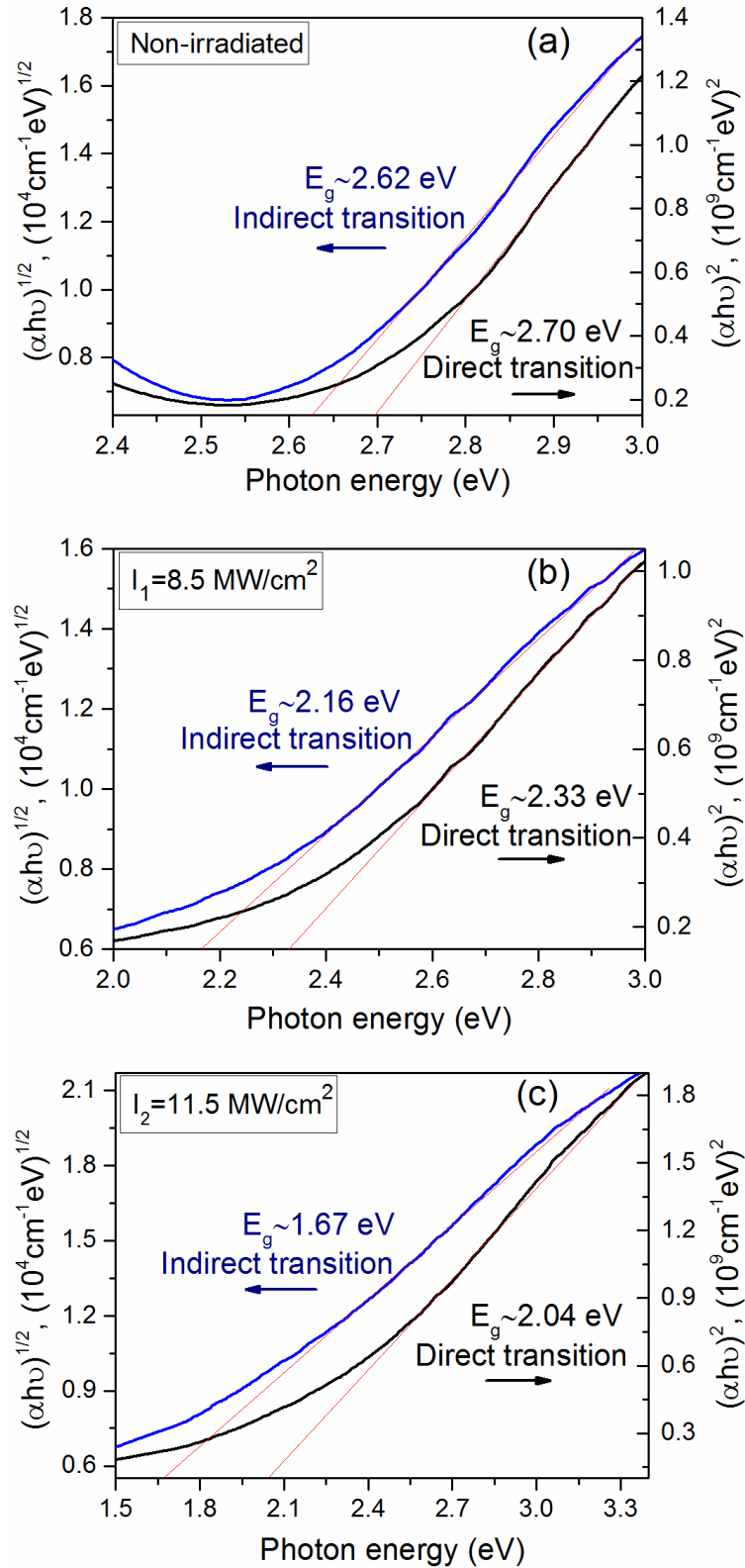


Рисунок 6.8 - Визначення ширини забороненої зони: неопромінений зразок (a); зразки, опромінені лазером з інтенсивністю  $I_1=8,5 \text{ МВт/см}^2$  (b) та з інтенсивністю  $I_2=11,5 \text{ МВт/см}^2$  (c).

Як впливає з рис. 6.8 а, для неопроміненого зразка  $\text{SnS}_2$ , були виявлені значення ширини забороненої зони для прямих та непрямих переходів які

складають 2,70 еВ та 2,62 еВ, відповідно. Значення ширини забороненої зони для прямих переходів добре корелює з результатами теоретичних розрахунків наведених у роботі [78], але є дещо більшим за експериментальні значення (2,2-2,5 еВ) наведені в роботах [88,98,113,114], для тонких плівок SnS<sub>2</sub>. Дещо більші значення ширини забороненої зони для зразків SnS<sub>2</sub>, можуть бути пов'язані з квантовим розмірним ефектом, оскільки дослідження морфології поверхні методами СЕМ та АФМ показали, що товщина пластинчатих зерен на поверхні плівки становить менше 100 нм. Так наприклад, для наноструктурованих тонких плівок SnS<sub>2</sub> [99,115], за рахунок квантового розміру ефекту, спостерігається значне збільшення значення ширини забороненої зони.

Розраховані значення ширини забороненої зони для прямих міжзонних переходів, для плівок опромінених при інтенсивності лазерного випромінювання  $I_1$  та  $I_2$ , складають 2.33 та 2.04 еВ, тоді як для непрямих переходів вони становлять 2.16 та 1.67 еВ, відповідно (Рис. 6.8 б, в). Враховуючи багатофазний склад зразків, опромінених при інтенсивності  $I_1$  та  $I_2$ , важко однозначно пов'язати одержані енергії з однією із фаз. Проте, зменшення оптичної ширини забороненої зони зі збільшенням інтенсивності лазерного опромінення є очевидним. Це пов'язано з випаровуванням сірки з вихідної плівки SnS<sub>2</sub> та утворенням фази Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і SnS [18].

## 6.5 Електричні властивості

Основною метою вимірювань ВАХ є вивчення можливості утворення з'єднання n-SnS<sub>2</sub>/p-SnS після лазерного опромінення. Для того, щоб уникнути утворення бар'єрів Шотткі, а отже, неправильного тлумачення результатів вимірювань ВАХ, необхідно отримати омичні контакти для зразків.

Електронна спорідненість SnS<sub>2</sub> становить 4,2 еВ [51,116], і важко отримати омичний контакт для n-SnS<sub>2</sub>, оскільки робоча функція ( $\phi_M$ ) найбільш часто використовуваних металів перевищує 4,2 еВ. Враховуючи це, Al з  $\phi_M \approx 4,2$  еВ можна вважати одним з кращих кандидатів для омичного контакту для SnS<sub>2</sub>.

Наприклад, контакти Al виявилися омичними для кристалів n-SnS<sub>2</sub> у роботах [117,118]. Крім того, Al використовувався для утворення омичного контакту з p-SnS [1,83].

Слід зазначити, що бар'єр метал-напівпровідник може бути зменшений внаслідок наявності поверхневих станів, характерних для сильно неупорядкованого полікристалічного матеріалу. У випадку легування, ширина зони виснаження зменшується, а носії заряду можуть тунелювати через область виснаження [119]. З цією метою, щоб забезпечити дифузію Al у зразок, тобто легування на поверхні вирощених та опромінених зразків, осадження контакту здійснювалось при температурі підкладки 100 °C.

Криві ВАХ, виміряні для не опроміненого SnS<sub>2</sub> і опромінених інтенсивностями I<sub>1</sub> і I<sub>2</sub> зразків, показані на рисунку 6.9. З рисунку видно, що крива ВАХ зразка ITO/SnS<sub>2</sub>/Al є лінійною (омичною). Це означає, що немає ніяких електричних бар'єрів між SnS<sub>2</sub> та Al, або ITO. Темнова провідність зразка становила  $7,7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Це значення добре співпадає з результатами, отриманими в [86,88,120].

ВАХ зразка, опроміненого інтенсивністю I<sub>1</sub>, має типовий діодний вигляд. З іншого боку, для кривої ВАХ зразка, опроміненого інтенсивністю I<sub>2</sub>, випрямлення струму було набагато менш вираженим. Зокрема, ступінь випрямлення струму, розрахована як співвідношення струмів при +0,5 та -0,5 В для зразків, опромінених інтенсивністю I<sub>1</sub> і I<sub>2</sub>, становить 13 і 2, відповідно. Враховуючи результати хімічного аналізу EDS поперечних перерізів зразків, можна зробити висновок, що у випадку лазерного опромінення з інтенсивністю I<sub>1</sub> утворено двошарове з'єднання n-SnS<sub>2</sub>/p-SnS, яке відображається у діодній поведінці кривої ВАХ. Використання більш високої інтенсивності лазерного опромінення I<sub>2</sub> призводить до утворення суміші фаз SnS та SnS<sub>2</sub>, а не двошарової структури з досить різкою межею між шарами [18].

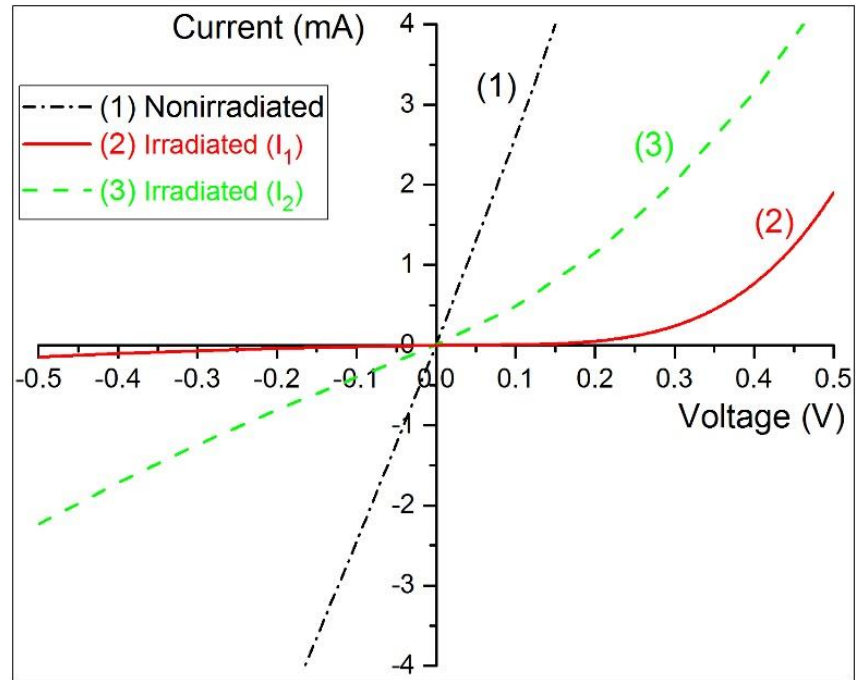


Рисунок 6.9 - ВАХ зразків ІТО/Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/Al: неопромінений зразок (1); зразки, опромінені лазером з інтенсивністю I<sub>1</sub>=8,5 МВт/см<sup>2</sup> (2) та з інтенсивністю I<sub>2</sub>=11,5 МВт/см<sup>2</sup> (3).

## 7 ФОТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ ОТРИМАНИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ПЛІВОК SnS

### 7.1 Фоточутливі гетероперехідні структури на основі трансформованих плівок SnS

Для оцінки придатності трансформованого матеріалу SnS в якості використання в сонячних елементах були сформовані гетероструктури p-SnS/n-CdS, які в результаті показали невеликий фотоелектричний ефект.

Отримання такої гетеро структури проводилось наступним чином: на струмопровідний шар ІТО було отримано методом КЗО віконний шар CdS, потім на цей шар була осаджена плівка SnS<sub>2</sub>. Для того щоб зменшити можливий вплив дифузії між шарами структури при високій температурі, структуру було відпалено при 500<sup>0</sup>C протягом 30 хв. Потім наносились металеві контакти з олова [54]. Зовнішній вигляд отриманих зразків фотодетекторів представлено на рисунку 7.1.

Темнова (а) та світлова (b) ВАХ структури ІТО/CdS/SnS/Sn виміряні при стандартних умовах освітлення (AM1,5), використовуючи світлодіодний (LED) симулятор сонця з джерелом світла 100 мВт/см<sup>2</sup> показані на рисунку 7.2. З аналізу темної ВАХ (рис.7.2а) встановлено, що гетероструктура n-CdS/p-SnS показує типову поведінку випрямлення струму. Коефіцієнт випрямлення був розрахований як співвідношення струмів при -0,5 та +0,5 В і становить 50.



Рисунок 7.1 - Зображення виготовлених лабораторних зразків фотодетекторів на основі трансформованої плівки SnS та ескіз пристрою, що досліджувався.

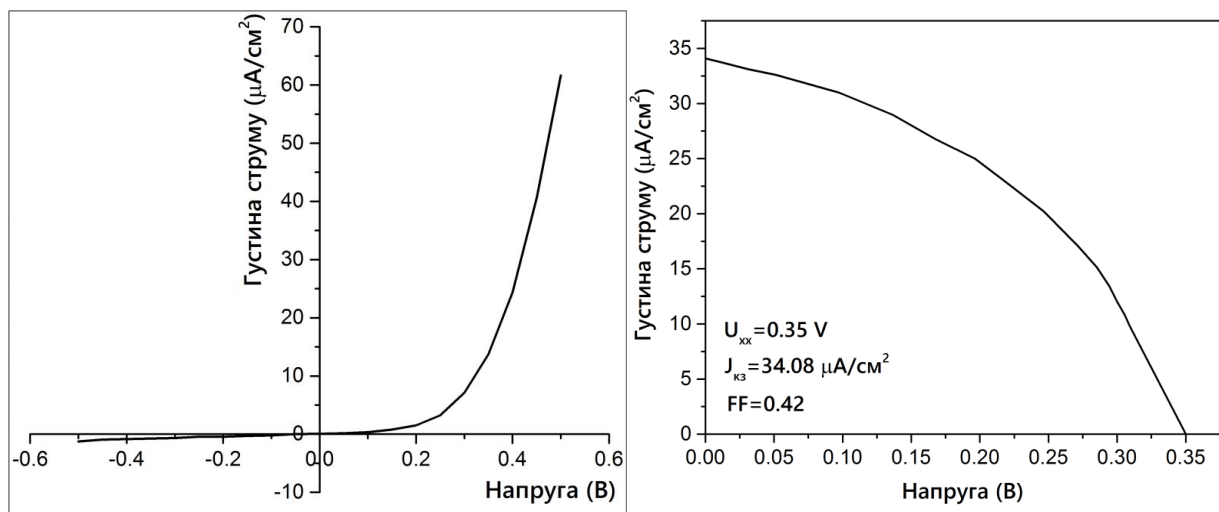


Рисунок 7.2 - Темні (а) та світлові (б) ВАХ гетероструктури ITO/CdS/SnS/Sn (вставка: параметри ВАХ).

При освітленні зразка спостерігався слабкий фотоелектричний ефект з напругою холостого ходу  $V_{xx}=0,35$  В, густиною струму короткого замикання



$J_{кз}=34,08$  мкА/см<sup>2</sup> та фактором заповнення  $FF=0,42$  (рис. 7.2 (б)). Аналогічне значення напруги холостого ходу  $0,37$  В було отримано для сонячної батареї на основі SnS з рекордною ефективністю [90]. Слід зазначити, що отримана густина струму короткого замикання в досліджуваній структурі пристрою дуже низька, що є основною причиною такої низької ефективності (0,005%). Мале значення струму короткого замикання можна пояснити наявністю об'ємної рекомбінації матеріалу SnS, наявністю пасток на межі зерен, дефектах структури та власних дефектах поглинаючого шару, а також невеликої кількості вторинної фази SnS<sub>2</sub> [91-93]. Також, нанопористий характер шару SnS може зменшити  $J_{кз}$  через велику серійну стійкість [94]. Слід зазначити, що кілька досліджень показали перспективу використання пористих поглиначів у сонячних батареях. Наприклад, у роботах [95, 96] показали, що використання комбінаційного розміщення пористих і щільних поглинальних шарів CZTS і CIGS сприяє накопичуванню заряду, отже, поліпшенню ефективності використання сонячних батарей. В іншому дослідженні було встановлено, що внаслідок сильного впливу світла в нанопористих шарах поглинача CZTS ефективність фотоелектрохімічних сонячних елементів була збільшена порівняно з використанням сонячних елементів із використанням традиційних структур [97]. Таким чином, ми вважаємо, що застосування нанопористого шару SnS, отриманого вказаним методом, може бути використано для розробки сонячних елементів на базі SnS. Наприклад, в структурі приладу, описаному вище, SnS використовувався як шар поглинача

## 7.2 Фотоелектричні властивості СЕ на основі гетеропереходу *p*-SnS/*n*-CdS, отриманого методом вакуумного випаровування в КЗО

### 7.2.1 Рентгеноструктурні дослідження

На рис. 7.3 наведені фотографії морфології поверхні плівки SnS (а) та сколу гетереструктури ITO/CdS/SnS (б). Як видно з рис. 7.3а, плівка SnS складається з кристалітів які мають форму пластин. Середній розмір та товщина пластин складає 300 та 20 нм, відповідно.

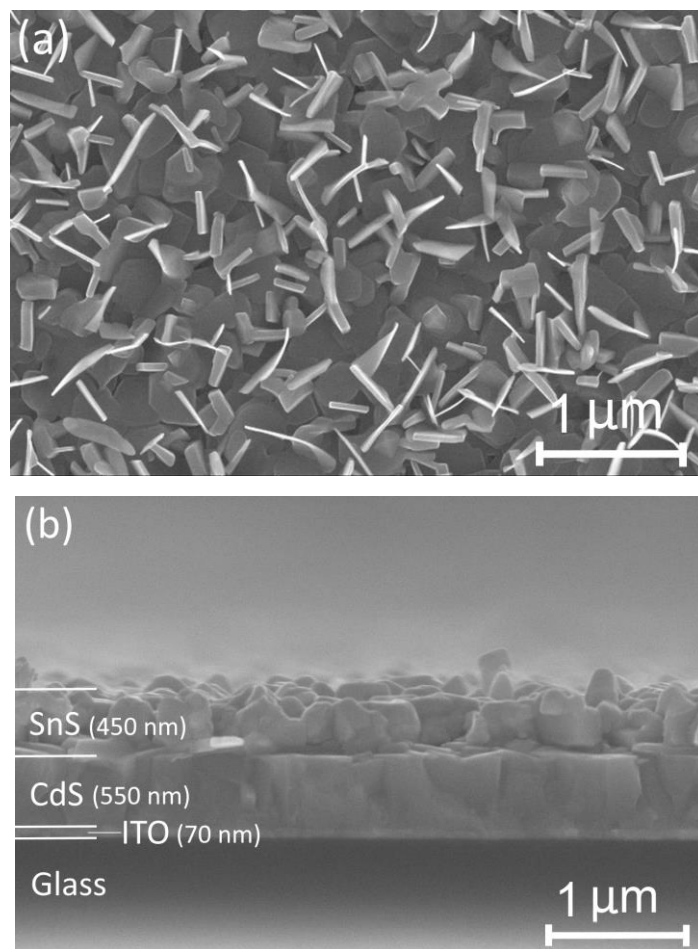


Рисунок 7.3 - Кристалічна структура плівки SnS (а) та фрактограма гетероструктури ITO/CdS/SnS (б).

Аналіз фотографії сколу структури ITO/CdS/SnS (рис. 7.3б) дозволив оцінити товщини отриманих шарів та визначити їх механізм росту. Отримана гетероструктура містить струмопровідний прозорий шар ITO (70 нм), віконний шар CdS (550 нм) та поглинаючий шар SnS (450 нм). Було встановлено, що

плівки CdS та SnS росли за стовбчастим механізмом та мали структуру, яка потрібна для створення високоефективних СЕ на їх основі. Незважаючи на малу товщину плівки SnS, через високий коефіцієнт поглинання ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [121, 122], цей шар забезпечує достатнє поглинання падаючого сонячного світла у матеріалі. Для порівняння СЕ з рекордною ефективністю 4,4 %, містив плівку SnS з товщиною 500 нм [123]. Слід також відмітити, що отримані плівки не мають порожнеч, пор і тріщин, присутність яких негативно впливає на електричні параметри фотоелектричних перетворювачів [124].

Для того щоб позбутися невірної тлумачення фазового складу гетероструктури ITO/CdS/SnS, що може бути пов'язано з перекриванням піків від різних речовин на рентгенограмах, вимірювання зразків було проведено поетапно, а саме: знято спектри від струмопровідного шару ITO; від структури ITO/CdS; проведено дослідження структури ITO/CdS/SnS.

Аналіз рентгенограм від шару ITO (рис. 7.4а) дозволив виявити відбивання від кристалографічних площин (222), (400) та (441) які відповідають кубічній фазі сполуки  $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$  (PDF-2 картка № 00-039-1058). На рентгенограмах від двошарової структури ITO/CdS (рис. 7.4б) фіксуються інтенсивні піки (002), (004), (105) та піки з меншою інтенсивністю положення яких добре узгоджується з положенням відбивань від площин (100), (103), (112) CdS з гексагональною структурою (вюрцит) (PDF-2 картка № 00-041-1049). Відбивань від кристалографічних площин кубічної фази сфалериту сполуки CdS, яка також може утворюватись у плівках [17], виявлено не було.

Дифрактограми від гетероструктури ITO/CdS/SnS наведені на рис. 7.4в. Наряду з піками від сполуки ITO та CdS, на спектрах також спостерігається відбивання від кристалографічних площин (101), (040), (131), (212), (251) та (171) які відповідають орторомбічній фазі SnS (PDF-2 картка № 00-014-0620). Крім того було виявлено пік невеликої інтенсивності від площини (260) яка відповідає орторомбічній фазі сполуки  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (PDF-2 картка № 00-030-1379).

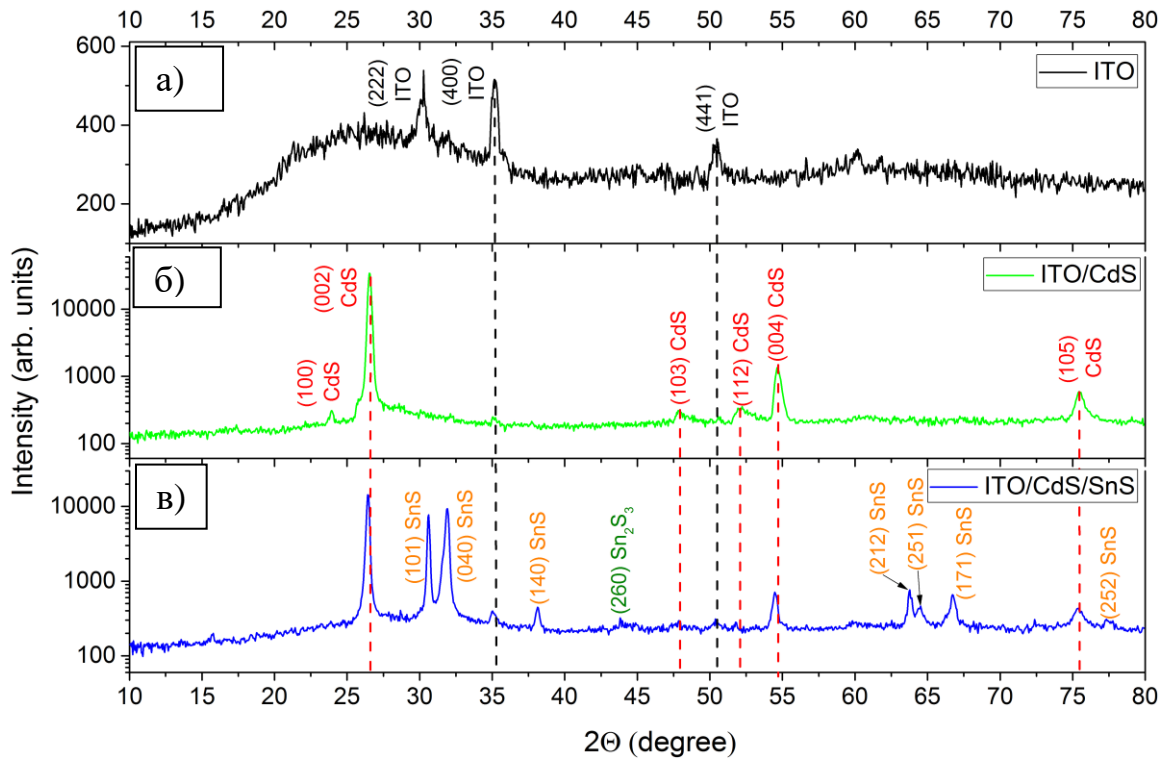


Рисунок 7.4. Дифрактограми від шарів: ITO (а), ITO/CdS (б) та ITO/CdS/SnS (в).

### 7.2.2. Дослідження раманівських спектрів

Для дослідження вібраційних властивостей та фазового складу отриманих шарів був проведений раманівський аналіз зразків. Відомо що цей метод є хорошим доповненням до рентгенівського аналізу у випадку присутності у матеріалі фаз, що дають відбиття на близьких кутах.

На рис. 7.5 представлені раманівські спектри від плівок CdS (а) та SnS (б).

На спектрах від плівки CdS спостерігається чіткий інтенсивний пік на  $301\text{ см}^{-1}$  який відповідає поздовжній (LO) оптичній моді фононних коливань 1LO та його фононне повторення 2LO на частоті  $603,2\text{ см}^{-1}$  [67]. Згідно роботи [65] частоти кубічної структури вюрциту співпадають з частотами гексагональної структури сфалериту сполуки CdS, і тому не можуть бути використані для виявлення цих двох структур.

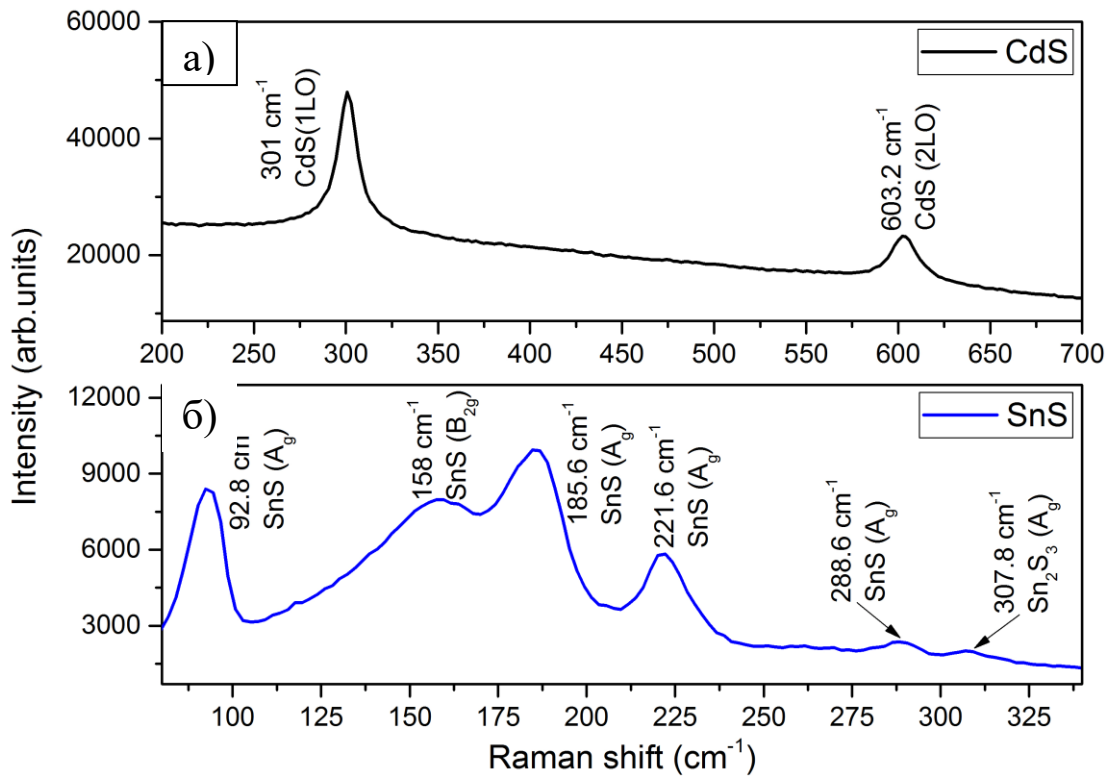


Рисунок 7.5. - Раманівські спектри від плівок CdS (а) та SnS (б).

На раманівських спектрах від плівки SnS спостерігаються піки з частотами 92,8; 185,6; 221,6; та 288,6  $\text{cm}^{-1}$  які відповідають коливальній моді  $A_g$  сполуки SnS. Наряду з цим було зафіксовано моду  $B_{2g}$  сполуки SnS на 158  $\text{cm}^{-1}$ . Також був виявлений пік слабкої інтенсивності на 307,8  $\text{cm}^{-1}$  якій відповідає моді фононних коливань  $A_g$  сполуки  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

За результатами рентгеноструктурного та раманівського аналізу досліджених зразків можна зробити висновок, що отриманий шар CdS є однофазним та має гексагональну структуру вюрциту в той час як плівка SnS є переважно однофазною з невеликою кількістю вторинної фази  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

### 7.3 Електричні дослідження

На рис. 7.6 наведено темнову та світлову (на вставці) ВАХ гетеропереходу n-CdS/p-SnS. Як видно з рисунку, темнова ВАХ має типовий діодний вигляд. Коефіцієнт випрямлення струму при напрузі 0,5 В становить 200.

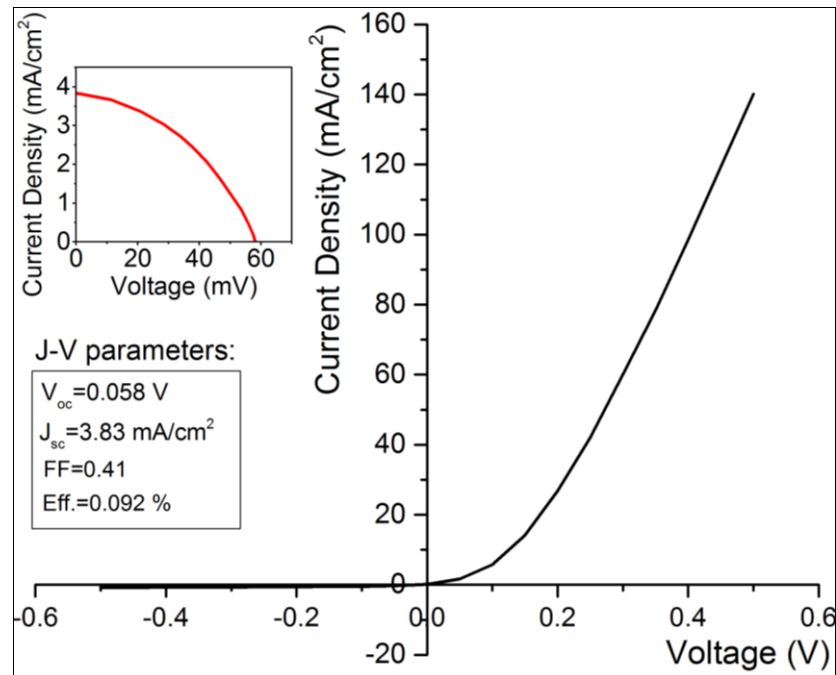


Рисунок 7.6 - Темнова і світлова (на вставці) ВАХ гетеропереходу n-CdS/p-SnS.

При освітленні гетероструктура ITO/CdS/SnS показала фотоелектричний ефект. З світової ВАХ (рис. 7.6, вставка) були визначені основні характеристики відповідного СЕ: напруга холостого ходу ( $V_{oc}$ ) - 0.058 V, густина струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) - 3.38 mA/cm<sup>2</sup>, фактор заповнення ( $FF$ ) - 0.41 та ефективність перетворення сонячної енергії ( $\eta$ ) 0.092 %. Ці параметри суттєво менші ніж наведені у роботі [125] для СЕ на основі SnS з рекордними характеристиками. Низьке значення  $V_{oc}$  може бути пояснено неузгодженістю енергетичних зонних діаграм поглинаючого шару SnS та віконного шару CdS [80]. Малий струм короткого замикання та відповідно низька ефективність СЕ n-CdS/p-SnS можуть бути пов'язані з рекомбінацією згенерованих світлом носіїв струму на границях зерен, дефектах структури та власних дефектах поглинаючого шару і на його інтерфейсах [125,126].

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень отримані наступні результати:

Методами скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу було проведено дослідження структурних властивостей та морфології поверхні плівок  $\text{SnS}_2$  отриманих методом термічного вакуумного випаровування шихти у КЗО.

Показано, що отримані плівки дисульфиду олова складаються з зерен пластинчатої форми. Розмір кристалітів змінюється в інтервалі  $d = 0,7 - 1,2$  мкм в залежності від температури підкладки. Середня товщина плівок складає  $l = 1$  мкм.

Аналіз рентгенограм показав, що плівки одержані в інтервалі температур  $473 < T_s < 723$  К в основному містять гексагональну фазу  $\text{SnS}_2$ . Одночасно в шарах виявлена невелика кількість сполуки  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  з орторомбічною структурою. У досліджених зразках спостерігається аксіальна текстура росту  $[002]$ . Параметри кристалічної ґратки плівок  $\text{SnS}_2$ , збільшують своє значення в інтервалі  $a=0,3637-0,3647$  нм;  $c=0,5703-0,5743$  нм при збільшенні температури підкладки, що добре корелює з довідковими даними по стабільній фазі сполуки  $\text{SnS}_2$ .

Було встановлено, що у плівках  $\text{SnS}_2$  при збільшенні температури підкладки спостерігається тенденція до зростання розмірів ОКР, у напрямках кристалографічних площин  $(001)$ ,  $(002)$ , в інтервалі  $L_{(001)} = 28-39$  нм,  $L_{(002)} = 31-47$  нм, що говорить про покращення якості кристалічної структури зразків.

Було проведене числове моделювання робочих характеристик СЕ на базі  $\text{SnS}/\text{SnS}_2/\text{ITO}$  та  $\text{SnS}/\text{ZnS}/\text{ITO}$ : напруга холостого ходу  $U_{oc}$ , густина струму короткого замикання  $J_{sc}$ , фактор заповнення FF та коефіцієнт корисної дії  $\eta$  при різних умовах проектування. Були отримані світлові ВАХ та спектральні розподіли квантової ефективності змодельованих СЕ. Були визначені оптимальні структурні та технологічні, які можуть забезпечити максимальну ефективність фото перетворення, а саме: для структур типу  $\text{SnS}/\text{SnS}_2/\text{ITO}$  –  $d_{\text{SnS}} = 3.0$  мкм,  $d_{\text{SnS}_2} = 25$  нм,  $d_{\text{ITO}} = 25$  нм,  $T = 290$  К; для структур типу

SnS/ZnS/ITO -  $d_{\text{SnS}} = 2.5$  мкм,  $d_{\text{ZnS}} = 50$  нм,  $d_{\text{ITO}} = 50$  нм,  $T = 290$  К, відповідно. Оптимальні робочі характеристики для змодельованих СЕ склали значення: для структур типу SnS/SnS<sub>2</sub>/ITO –  $U_{\text{OC}} = 0.68$  В,  $J_{\text{SC}} = 23.69$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 80.26$  %,  $\eta = 13.00$  %; для структур типу SnS/ZnS/ITO -  $U_{\text{OC}} = 0.56$  В,  $J_{\text{SC}} = 23.29$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 65.27$  %,  $\eta = 8.50$  %, відповідно.

Методом термічного вакуумного випаровування у КЗО були отримані однофазні плівки SnS<sub>2</sub> які мають гексагональну кристалічну структуру з шириною забороненої зони 2,40 та 2,69 еВ для прямих та непрямих переходів, відповідно. Хімічний склад отриманих плівок був типовим для сполуки SnS<sub>2</sub> та складав Sn:S=0.49.

Встановлено, що термічний відпал у вакуумі плівок SnS<sub>2</sub> при 500 °С протягом 90 хв приводить до зменшення концентрації сірки у шарах та забезпечує термічно-індукований фазовий перехід SnS<sub>2</sub> → SnS. В той час як менша температура та час відпалу приводить до змішаного фазового складу (SnS, SnS<sub>2</sub> та Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) плівок.

Трансформована плівка SnS мала однофазну гексагональну кристалічну структуру з високим коефіцієнтом поглинання  $10^4$ - $10^5$  см<sup>-1</sup> у видимому діапазоні. Ширина забороненої зони складала 1,33 та 1,49 еВ для прямих та непрямих переходів, відповідно. Форма та розмір кристалітів після відпалу не змінилися, однак внаслідок випаровування сірки була утворена пориста структура. Хімічний склад трансформованої плівки був такий Sn:S=0.96. Значення питомого опору складало  $10^5$  Ом·см.

Була створена гетероперехідна фоточутлива структура ITO/CdS/SnS/Sn на основі трансформованої плівки SnS з параметрами:  $U_{\text{oc}}=0,35$  В,  $I_{\text{sc}}=34$ мкА та  $FF=0,42$ .

Показано, що лазерне опромінення плівок SnS<sub>2</sub> забезпечує випаровування сірки та фазовий перехід до фаз SnS та Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Розподіл фаз за глибиною в опромінених зразках сильно залежить від інтенсивності лазерного випромінювання.

Встановлено, що опромінення зразків лазером з інтенсивністю  $I_1=8,5$  МВт/см<sup>2</sup> приводить до утворення на поверхні шару SnS. В результаті



утворюється двошарова структура SnS/SnS<sub>2</sub>. Опромінені плівки містять невелику кількість фази Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Застосування більш інтенсивного опромінення з інтенсивністю  $I_2=11,5 \text{ МВт/см}^2$  приводить до змін хімічного складу всієї плівки та утворення змішаного фазового шару з переважанням фази SnS над фазами SnS<sub>2</sub> та Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Чітко виражений фазовий поділ (тобто багат шарова структура) при цьому не спостерігається.

Встановлено, що лазерне опромінення може бути ефективно використане для модифікації хімічного та фазового складу тонких плівок Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub>. Це відкриває нові можливості для створення оптоелектронних пристроїв на базі плівок Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub>. Згладжування поверхні плівки, що спостерігається під час її опромінення, може призвести до збільшення площі контакту між шарами та зменшення рекомбінації на межах зерен.

Можливість утворення гетеропереходу n-SnS<sub>2</sub>/p-SnS за допомогою лазерного опромінення тонкої плівки SnS<sub>2</sub> вимагає додаткового детального експериментального дослідження. Проте попередні результати, є перспективними, оскільки спостерігається діодна поведінка ВАХ опромінених зразків. Подальше покращення продуктивності гетеропереходів n-SnS<sub>2</sub>/p-SnS, утворених лазерним опроміненням, можна досягти шляхом оптимізації товщини вихідної плівки SnS<sub>2</sub> та умов лазерного відпалу [127].

Також в процесі досліджень вивчено структуру, фазовий склад та електрофізичні властивості шарів у фоточутливому гетеропереході n-CdS/p-SnS, отриманому методом термічного вакуумного випаровування у КЗО.

Встановлено, що темнові ВАХ гетеропереходу n-CdS/p-SnS мають типовий діодний характер з коефіцієнтом випрямлення струму 200 при напрузі 0,5 В. При освітленні гетероструктура показує фотоелектричний ефект. Відповідний СЕ мав наступні характеристики  $V_{oc}=0.058 \text{ В}$ ,  $J_{sc}=3.38 \text{ мА/см}^2$ ,  $FF=0.41$  та  $\eta=0.095 \%$ .

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Sánchez-Juárez A. Fabrication of SnS<sub>2</sub>/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition / A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz // *Thin Solid Films*. – 2005. - Vol. 480–481. - P. 452–456.
2. George J. Absorption edge measurements in tin disulphide thin films / J. George, K.S. Joseph // *J Phys D Appl Phys*. – 2000. - Vol. 15. – P. 1109–16.
3. Gowers J.P. Mobility of electrons in SnS<sub>2</sub> single crystals / J.P. Gowers, P.A. Lee // *Solid State Commun*. – 1970. – Vol. 8. – P.1447–1449.
4. Huang Y. Tin Disulfide - An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor : Materials Properties and Device Characteristics / Y. Huang, E. Sutter, J.T. Sadowski [et al.] // *ACS Nano*. - 2014. – Vol. 8. – P. 10743–10755.
5. Burton L.A. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub> / L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon [et al.] // *Chem Mater*. – 2013. – Vol. 25. – P. 4908–4916.
6. Abass A.K. Optical Parameters of Chemically Deposited Tin Disulphide / A.K. Abass, H.A. Jassim, K.J. Majeid [et al.] // *Phys Stat Sol*. – 1985. – Vol. 129. – P. 129–133.
7. Zhong H. Vertically aligned graphene-like SnS<sub>2</sub> ultrathin nanosheet arrays: Excellent energy storage, catalysis, photoconduction, and field-emitting performances / H. Zhong, G. Yang, H. Song [et al.] // *J Phys Chem C*. – 2012. – Vol. 116. - 9319–9326.
8. Shi C. Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation / C. Shi, Z. Chen, G. Shi [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520. – P. 4898–4901.
9. Sankapal B.R. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (approximately 10 cm<sup>2</sup>) tin disulfide (SnS<sub>2</sub>) thin films / B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande // *Mater Res Bull*. - 2000. – Vol. 35. – P. 2027–2035.

10. Shibata T. Electrical characterization of 2H-SnS<sub>2</sub> single crystals synthesized by the low temperature chemical vapor transport method / T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura [et al.] // *J Phys Chem Solids*. – 1991. – Vol. 52. – P. 551–553.
11. Andrade-Arvizu J. A. SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years / J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. – 2015. – Vol. 26. – P. 4541–4556.
12. Sinsersuksakul P. Development of Earth-Abundant Tin (II) Sulfide Thin-Film Solar Cells by Vapor Deposition: Doctoral dissertation / Prasert Sinsersuksakul. - Harvard, 2013. – 137 p.
13. Sinsersuksakul P. Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells / P. Sinsersuksakul, L. Sun, S.W. Lee // *Adv. Energy Mater*. – 2014. - Vol. 4. – P. 1400496(1-7).
14. Cifuentes C. Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation / C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero // *Brazilian J. Phys*. – 2006. – Vol. 36. – P. 1046–1049.
15. Shi C. Preparation of SnS<sub>2</sub> thin films by close-spaced sublimation at different source temperatures / C. Shi, P. Yang, M. Yao // *Thin Solid Films*. – 2013. - Vol. 534. – P. 28–31.
16. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij, Y.P. Gnatenko // *J Cryst Growth*. - 2010. – Vol. 312. – P. 1726–1730.
17. C. J. Panchal, A. S. Opanasyuk, V. V. Kosyak, M. S. Desai, and I. Y. Protsenko, “Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review),” *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 3, no. 1 PART2, pp. 274–301, 2011.
18. A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs, L. Grase, J. Vecstaud, A. Opanasyuk, A. Medvid’, Laser-induced SnS<sub>2</sub>-SnS phase transition and surface modification in

- SnS<sub>2</sub> thin films, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 130–139. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.103.
19. Martinez-Tomas C. Substructural Properties and Anisotropic Peak Broadening in Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te Films Determined by a Combined Methodology Based on SEM, HRTEM, XRD, and HRXRD / C. Martinez-Tomas, O. Klymov, S. Agouram [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A.*–2016.–Vol.47 – P. 6645-6654.
  20. Pogrebnyak A.D. Structural Properties and Elemental Composition of Au+ Implanted ZnO Films, Obtained by Sol-gel Method / A.D. Pogrebnyak, T.O. Berestok, A.S. Opanasyuk [et al.] // *J Nano-Electron Phys.*–2014.–Vol. 6.–P. 1–5.
  21. W. Seo, S. Shin, G. Ham, J. Lee, S.Lee, H. Choi, H. Jeon, Thickness-dependent structure and properties of SnS<sub>2</sub> thin films prepared by atomic layer deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 31201. doi:10.7567/JJAP.56.031201.
  22. Movla H. Simulation analysis of the CIGS based thin film solar cells / Eghbal Abdib, Davoud Salami // *Optik.* – 2013. – vol. 124, 5871.
  23. Hegde S.S. Vacuum annealed tin sulfide (SnS) thin films for solar cell applications / A.G.Kunjomana, P.Murahari, B.K.Prasad, K.Ramesh // *Surf. Interfaces.* – 2018. – Vol. 10. – p.78-84.
  24. Opanasyuk A.S. Working Characteristics Simulation of p+-CuO / p-ZnTe / n-CdSe / n-MoSe<sub>2</sub> / Mo Solar Cell / M.M. Ivashchenko, I.P. Buryk, V.A. Moroz // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2015. – vol. 7 No2, 02037.
  25. Kumar A. Analysis Of SnS<sub>2</sub> Buffer Layer And SnS Back Surface Layer Based CZTS Solar Cells Using SCAPS / Ajay D. Thakur // arXiv:cond-mat/1510.05092v1.
  26. Movla H. Optimization of the CIGS based thin film solar cells: Numerical simulation and analysis // *Optik.* – 2014. – Vol.125. – p. 67-70.
  27. Xiang Y. Van der Waals epitaxy of SnS film on single crystal graphene buffer layer on amorphous SiO<sub>2</sub>/Si / YunboYang, FawenGuo, XinSun // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol.435. – p. 759-768.
  28. Robles V. SnS absorber thin films by co-evaporation: Optimization of the

- growth rate and influence of the annealing / Juan Francisco Trigo, Cecilia Guillén, José Herrero // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol.582. – p. 249-252.
29. Ivashchenko M.M. Numerical simulation of SnS-based solar cells / A.S. Opanasyuk, I.P. Buryk, D.V. Kuzmin, // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2018. – Vol. 10. – No 3, – P. 03004
  30. Kosyak V. Structural and electrical properties of SnS<sub>2</sub> thin films / V. Kosyak, A. Voznyi, A. Opanasyuk [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. - 2016. - Vol. 173. - P.51-61.
  31. Voznyi A.A. Structural Properties of the Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> Films Obtained by the Thermal Vacuum Co-evaporation / A.A. Voznyi, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk [et al.] // *Proc. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.* – 2014. - Vol. 3. - P. 1–4.
  32. Price L. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>) on glass / L. Price, I. Parkin, A. Hardy [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 1999. – Vol. 11(7). – P. 1792–1799.
  33. Amalraj L. Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation / L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran // *J Cryst Growth*. – 2002. – Vol. 234. – P. 683–689.
  34. Kumar K.S. Spray deposition and characterization of undoped and In-doped tin disulphide thin films / K.S. Kumar, C. Manoharan, L. Amalraj [et al.]// *Cryst Res Technol*. - 2012. – Vol. 47. – P.771–779.
  35. Panda S.K. Optical properties of nanocrystalline SnS<sub>2</sub> thin films / S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis // *Mater Res Bull*. - 2007. – Vol. 42. – P. 576–583.
  36. Hadjiev V.G. Phonon probe of local strains in SnS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub> mixed crystals / V.G. Hadjiev, D. De, H.B. Peng [et al.] // *Phys Rev B*. - 2013. – Vol. 87. – P. 104302.
  37. Vijayakumar K. Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique / K. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran // *J Mater Sci Mater Electron*. – 2011. – Vol. 22. – P. 929–935.
  38. Thangaraju B. Spray Pyrolytic Deposition and Characterization of SnS and

- SnS<sub>2</sub> Thin Films / B. Thangaraju, P. Kaliannan // *J Phys D - Appl Phys.* - 2000. – Vol.33. – P. 1054–1059.
39. Opanasyuk A.S. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak [et al.] // *Crystallogr Reports.*–2012.–Vol.57.–P. 927–933.
  40. Wang S. Influence of the deposition parameters on the properties of SnS<sub>2</sub> films prepared by PECVD method combined with solid sources / S. Wang, S. Wang, J. Chen [et al.] // *J Nanoparticle Res.* – 2014. – Vol.16. – P. 2610.
  41. Sánchez-Juárez A. Fabrication of SnS<sub>2</sub>/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition / A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz // *Thin Solid Films.* – 2005. - Vol. 480–481. - P. 452–456.
  42. George J. Absorption edge measurements in tin disulphide thin films / J. George, K.S. Joseph // *J Phys D Appl Phys.* – 2000. - Vol. 15. – P. 1109–16.
  43. Gowers J.P. Mobility of electrons in SnS<sub>2</sub> single crystals / J.P. Gowers, P.A. Lee // *Solid State Commun.* – 1970. – Vol. 8. – P.1447–1449.
  44. Huang Y. Tin Disulfide - An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics / Y. Huang, E. Sutter, J.T. Sadowski [et al.] // *ACS Nano.* - 2014. – Vol. 8. – P. 10743–10755.
  45. Burton L.A. Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub> / L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon [et al.] // *Chem Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 4908–4916.
  46. Abass A.K. Optical Parameters of Chemically Deposited Tin Disulphide / A.K. Abass, H.A. Jassim, K.J. Majeid [et al.] // *Phys Stat Sol.* – 1985. – Vol. 129. – P. 129–133.
  47. Zhong H. Vertically aligned graphene-like SnS<sub>2</sub> ultrathin nanosheet arrays: Excellent energy storage, catalysis, photoconduction, and field-emitting performances / H. Zhong, G. Yang, H. Song [et al.] // *J Phys Chem C.* – 2012. – Vol. 116. - 9319–9326.
  48. Shi C. Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation / C. Shi, Z. Chen, G. Shi [et al.] // *Thin Solid*

- Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 4898–4901.
49. Sankapal B.R. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (approximately 10 cm<sup>2</sup>) tin disulfide (SnS<sub>2</sub>) thin films / B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande // Mater Res Bull. - 2000. – Vol. 35. – P. 2027–2035.
  50. Shibata T. Electrical characterization of 2H-SnS<sub>2</sub> single crystals synthesized by the low temperature chemical vapor transport method / T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura [et al.] // J Phys Chem Solids. – 1991. – Vol. 52. – P. 551–553.
  51. L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>, Chem. Mater. 25 (2013) 4908–4916. doi:10.1021/cm403046m.
  52. Возний А.А., Косяк В.В., Подопригора О.О., Опанасюк А.С. Термічно-індукований фазовий перехід у плівках Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарівські читання 2017"/, Київ, 5-7 квітня 2017 р
  53. S. Kodigala, Thin Film Solar Cells From Earth Abundant Materials, Elsevier, 2013. <https://www.elsevier.com/books/thin-film-solar-cells-from-earth-abundant-materials/kodigala/978-0-12-394429-0>.
  54. Kosyak V., Voznyi A., Grase L., Vecstaudža J., Onufrijevs P., Yeromenko Y., Opansyuk A., Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS<sub>2</sub> thin films and its application in solar cells, Materials Science in Semiconductor Processing. – 2017 (in press)
  55. Z. Jehl, F. Erfurth, N. Naghavi, L. Lombez, et al Influence of the surface roughness on CIGS-based solar cell parameters, in: 25th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. / 5th World Conf. Photovolt. Energy Conversion, 6-10 Sept. 2010, Val. Spain, 2010: pp. 3428–3431. doi:10.1016/j.solmat.2017.02.031.
  56. R.C. Sharma, Y.A. Chang, The S–Sn (Sulfur-Tin) system, Bull. Alloy Phase Diagrams. 7 (1986) 269–273. doi:10.1007/BF02869004.

57. SnS<sub>2</sub> PDF-2 card no. 00-001-1010., n.d.
58. S. Wang, S. Wang, J. Chen, P. Liu, M. Chen, H. Xiong, F. Guo, M. Liu, Influence of the deposition parameters on the properties of SnS<sub>2</sub> films prepared by PECVD method combined with solid sources, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2610. doi:10.1007/s11051-014-2610-0.
59. Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PDF-2 card no. 00-014-0619, No Title, (n.d.).
60. SnS PDF-2 card no. 00-014-0620., n.d.
61. A.J. Smith, P.E. Meek, W.Y. Liang, Raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 1321–1323. doi:10.1088/0022-3719/10/8/035.
62. H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, U. Zwick, M. Cardona, Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe, *Phys. Rev. B.* 15 (1977) 2177–2183. doi:10.1103/PhysRevB.15.2177.
63. H.R. Chandrasekhar, D.G. Mead, Long-wavelength phonons in mixed-valence semiconductor Sn<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B.* 19 (1979) 932–937. doi:10.1103/PhysRevB.19.932.
64. L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation, *J. Cryst. Growth.* 234 (2002) 683–689. doi:10.1016/S0022-0248(01)01756-0.
65. K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, T. Buonassisi, SnS thin-films by RF sputtering at room temperature, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 7421–7424. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.186.
66. P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A.S. Hock, R.G. Gordon, Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1116–1125. doi:10.1002/aenm.201100330.
67. M. Devika, K.T.R. Reddy, N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E.S.R. Gopal, Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films, *J. Appl. Phys.* 100 (2013) 023518 (1-7). doi:10.1063/1.2216790.
68. A.O. Salohub, O. V. Klimov, A.A. Voznyi, O.P. Manzhos, Morphology, chemical composition and optical properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> films obtained by pulsed spray pyrolysis, in: 2016 Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop., IEEE,



- 2016: p. 01NTF23-1-01NTF23-5. doi:10.1109/NAP.2016.7757256.
69. S. Cheng, H. Zhang, Influence of thickness on structural and optical properties of evaporated tin sulphide films, *Micro Nano Lett.* 6 (2011) 473. doi:10.1049/mnl.2011.0072.
  70. K. Tulasi, R. Reddy, G. Sreedevi, R.W. Miles, Thickness Effect on the Structural and Optical Properties of SnS<sub>2</sub> Films Grown by CBD Process, *J. Mater. Sci. Eng. A.* 3 (2013) 182–186. doi:10.1155/2013/528724.
  71. M.S. Selim, M.E. Gouda, M.G. El-Shaarawy, A.M. Salem, W.A. Abd El-Ghany, Effect of thickness on optical properties of thermally evaporated SnS films, *Thin Solid Films.* 527 (2013) 164–169. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.019.
  72. M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T.R. Reddy, Thickness effect on the physical properties of evaporated SnS films, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) H67–H73. doi:10.1149/1.2398816.
  73. M. Ristov, G. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski, Chemical deposition of TIN(II) sulphide thin films, *Thin Solid Films.* 173 (1989) 53–58. doi:10.1016/0040-6090(89)90536-1.
  74. P. Tyagi, A.G. Vedeshwar, Anisotropic optical band gap of (102)- and (002)-oriented films of red HgI<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 245315. doi:10.1103/PhysRevB.63.245315.
  75. H. Safak, M. Merdan, Ö.F. Yüksel, Dispersion analysis of SnS and SnSe, *Turkish J. Phys.* 26 (2002) 341–347.
  76. M. Patel, A. Chavda, I. Mukhopadhyay, J. Kim, A. Ray, Nanostructured SnS with inherent anisotropic optical properties for high photoactivity, *Nanoscale.* 8 (2016) 2293–303. doi:10.1039/c5nr06731f.
  77. R.E. Banai, L.A. Burton, S.G. Choi, F. Hofherr, T. Sorgenfrei, A. Walsh, B. To, A. Cröll, J.R.S. Brownson, Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal SnS, *J. Appl. Phys.* 116 (2014). doi:10.1063/1.4886915.
  78. L.A. Burton, T. Whittles, D. Hesp, W.M. Linhart, J.M. Skelton, B. Hou, R. Webster, G. O'Dowd, C. Reece, D. Cherns, D.J. Fermin, T. Veal, V. Dhanak,

- A. Walsh, Electronic and optical properties of single crystal SnS<sub>2</sub>: an earth-abundant disulfide photocatalyst, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 1312–1318. doi:10.1039/C5TA08214E.
79. C. Manoharan, K. Santhosh Kumar, S. Dhanapandian, G. Kiruthigaa, K.R. Murali, Preparation and physical investigations on sprayed Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> thin films for solar cell applications, *Nanosci. Eng. Technol.* 11 (2011) 263–268. doi:10.1109/ICONSET.2011.6167934.
80. T.J. Whittles, L.A. Burton, J.M. Skelton, A. Walsh, T.D. Veal, V.R. Dhanak, Band Alignments, Valence Bands, and Core Levels in the Tin Sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Experiment and Theory, *Chem. Mater.* 281 (2016) 3718–3726. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00397.
81. N. Barreau, J.C. Bernede, S. Marsillac, A. Mokrani, Study of low temperature elaborated tailored optical band gap beta-In<sub>2</sub>S<sub>3-3x</sub>O<sub>3x</sub> thin films, *J. Cryst. Gr.* 235 (2002) 4390–449. doi:10.1016/S0022-0248(01)02040-1.
82. Подопригора О.О., Возний А.А., Фролов А.І., Опанасюк А.С. ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЛІВОК SnS<sub>2</sub> на їх оптичні властивості // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2017), Суми, 17-21 квітня 2017 р.
83. M. Devika, N.K. Reddy, F. Patolsky, K.R. Gunasekhar, Ohmic contacts to SnS films: Selection and estimation of thermal stability, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 124503. doi:10.1063/1.3041622.
84. A. Voznyi, V. Kosyak, A. Opanasyuk, N. Tirkusova, L. Grase, A. Medvids, G. Mezinskis, Structural and electrical properties of SnS<sub>2</sub> thin films, *Mater. Chem. Phys.* 173 (2016) 52–61. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.01.036.
85. J. Vijayarajasekaran, K. Vijayakumar, Spray Pyrolytic Deposition and Characterization of Tin Disulphide Thin Films, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.* 4 (2015) 231–235.
86. C.D. Lokhande, A chemical method for tin disulphide thin film deposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 23 (1990) 1703–1705. doi:10.1088/0022-3727/23/12/032.
87. B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande, Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (approximately

- 10 cm<sup>2</sup>) tin disulfide (SnS<sub>2</sub>) thin films, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 2027–2035. doi:10.1016/S0025-5408(00)00405-0.
88. B. Thangaraju, P. Kaliannan, Spray Pyrolytic Deposition and Characterization of SnS and SnS<sub>2</sub> Thin Films, *J. Phys. D - Appl. Phys.* 33 (2000) 1054–1059. doi:10.1088/0022-3727/33/9/304.
89. H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 35 (1994) 325–331. doi:10.1016/0927-0248(94)90158-9.
90. P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, R.G. Gordon, Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400496(1-7). doi:10.1002/aenm.201400496.
91. L.A. Burton, A. Walsh, Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 17–20. doi:10.1063/1.4801313.
92. T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, K. Higuchi, SnS thin film solar cells with Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O buffer layers, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 1–5. doi:10.1063/1.4804603.
93. P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S. Bok Kim, J. Heo, L. Sun, H. Hejin Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, R.G. Gordon, Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 53901. doi:10.1063/1.4789855.
94. W. Hsu, C.M. Sutter-Fella, M. Hettick, L. Cheng, S. Chan, Y. Chen, Y. Zeng, M. Zheng, H.-P. Wang, C.-C. Chiang, A. Javey, Electron-Selective TiO<sub>2</sub> Contact for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells, *Sci. Rep.* 5 (2015) 16028. doi:10.1038/srep16028.
95. M. Werner, D. Keller, S.G. Haass, C. Gretener, B. Bissig, P. Fuchs, F. La Mattina, R. Erni, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, Enhanced carrier collection from CdS passivated grains in solution processed Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2015) 150518121124006. doi:10.1021/acsami.5b02435.

96. H.S. An, Y. Cho, S.J. Park, H.S. Jeon, Y.J. Hwang, D. Kim, B.K. Min, Cocktails of paste coatings for performance enhancement of CuInGaS<sub>2</sub> thin-film solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 888–93. doi:10.1021/am404164b.
97. P. Dai, G. Zhang, Y. Chen, H. Jiang, Z. Feng, Z. Lin, J. Zhan, Porous copper zinc tin sulfide thin film as photocathode for double junction photoelectrochemical solar cells, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3006. doi:10.1039/c2cc17652a.
98. N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, C.D. Lokhande, R. Sharma, Growth and characterization of tin disulfide (SnS<sub>2</sub>) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique, *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 421–426. doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.108.
99. S.K. Panda, a. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri, Optical properties of nanocrystalline SnS<sub>2</sub> thin films, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 576–583. doi:10.1016/j.materresbull.2006.06.028.
100. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, Springer Science & Business Media, 2012. <https://books.google.com/books?id=wq7eBwAAQBAJ&pgis=1> (accessed October 19, 2015).
101. E. Nam, Y.-H. Kang, D.-J. Son, D. Jung, S.-J. Hong, Y.S. Kim, Electrical and surface properties of indium tin oxide (ITO) films by pulsed DC magnetron sputtering for organic light emitting diode as anode material, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) S129–S132. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.060.
102. R.N. Chauhan, R.S. Anand, J. Kumar, Structural, electrical and optical properties of radio frequency sputtered indium tin oxide thin films modified by annealing in silicon oil and vacuum, *Thin Solid Films*. 556 (2014) 253–259. doi:10.1016/j.tsf.2014.02.023.
103. C.R. Whitehouse, A.A. Balchin, Polytypism in tin disulphide, *J. Cryst. Growth*. 47 (1979) 203–212. doi:10.1016/0022-0248(79)90243-4.
104. P.M. Nikolic, P. Mihajlovic, B. Lavrencic, Splitting and coupling of lattice

- modes in the layer compound SnS, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) L289–L292. doi:10.1088/0022-3719/10/11/003.
105. P. Jain, P. Arun, Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films, *Thin Solid Films.* 548 (2013) 241–246. doi:10.1016/j.tsf.2013.09.089.
106. K.A. Alim, V.A. Fonoberov, A.A. Balandin, Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 053103. doi:10.1063/1.1861509.
107. R.C. Teixeira, I. Doi, M.B.P. Zakia, J.A. Diniz, J.W. Swart, Micro-Raman stress characterization of polycrystalline silicon films grown at high temperature, *Mater. Sci. Eng. B.* 112 (2004) 160–164. doi:10.1016/j.mseb.2004.05.025.
108. Q. Zai-Xiang, S. Yun, H. Wei-Yu, L. Wei, H. Qing, L. Chang-Jian, Raman scattering of polycrystalline GaSb thin films grown by the co-evaporation process, *Chinese Phys. B.* 18 (2009) 2012–2015. doi:10.1088/1674-1056/18/5/047.
109. C. Julien, H.S. Mavi, K.P. Jain, M. Balkanski, C. Perez-Vicente, J. Morales, Resonant Raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> crystals, *Mater. Sci. Eng. B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* 23 (1994) 98–104. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=4033974> (accessed December 25, 2015).
110. A.K. Garg, Concentration dependent vibrational mode behaviour in the mixed crystal system SnS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub>, *J. Mol. Struct.* 247 (1991) 47–60. doi:10.1016/0022-2860(91)87062-M.
111. D.G. Mead, J.C. Irwin, Raman spectra of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>, *Solid State Commun.* 20 (1976) 885–887. doi:10.1016/0038-1098(76)91297-7.
112. L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert, K.C. Molloy, Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>) on Glass, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1792–1799. doi:10.1021/cm990005z.
113. A.K. Abass, K.J. Majeid, H.A. Jassim, W.A. Murad, Optical properties of chemically deposited tin disulfide coatings, *Solid State Commun.* 57 (1986)

- 805–808. doi:10.1016/0038-1098(86)90180-8.
114. A. Sanchez-Juarez, A. Ortiz, Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 931–937. doi:Pii S0268-1242(02)32822-0\nDoi 10.1088/0268-1242/17/9/305.
  115. K.T. Ramakrishna Reddy, G. Sreedevi, K. Ramya, R. Miles, Physical properties of Nano-crystalline  $\text{SnS}_2$  layers grown by chemical bath deposition, *Energy Procedia.* (2012). <http://nrl.northumbria.ac.uk/8186/> (accessed February 4, 2016).
  116. R.H. Williams, R.B. Murray, D.W. Govan, J.M. Thomas, E.L. Evans, Band structure and photoemission studies of  $\text{SnS}_2$  and  $\text{SnSe}_2$ . I. Experimental, *J. Phys. C Solid State Phys.* 6 (1973) 3631–3642. doi:10.1088/0022-3719/6/24/022.
  117. S.G. Patil, R.H. Tredgold, Electrical and photoconductive properties of  $\text{SnS}_2$  crystals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 4 (2002) 718–722. doi:10.1088/0022-3727/4/5/312.
  118. J. George, C.K.V. Kumari, Electrical characterization of tin disulphide crystals, *Solid State Commun.* 49 (1984) 103–106.
  119. B.L. Sharma, Chapter 1 Ohmic Contacts to III-V Compound Semiconductors, *Semicond. Semimetals.* 15 (1981) 1–38. doi:10.1016/S0080-8784(08)60284-7.
  120. K. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, L. Amalraj, Characterization of Tin disulphide thin films prepared at different substrate temperature using spray pyrolysis technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 929–935. doi:10.1007/s10854-010-0239-z.
  121. M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, V.I. Perekrestov, V.V. Kosyak and al Morphological, structural, compositional properties and IR-spectroscopy of  $\text{CdSe}$  films deposited by close-spaced vacuum sublimation / *Vacuum.* - Vol.119. - P.81-87 – 2015.
  122. V.V. Kosiak, Ya.V. Znamenshchykov, A. Čerškus [et al.] Composition dependence of structural and optical properties of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  thick films

- obtained by the close-spaced sublimation / Journal of Alloys and Compounds. - No. 682. - P. 543–551- 2016.
123. S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, M. Prashantha, C. Kumar, and K. Ramesh, “Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 543–547, 2013.
  124. Voznyi A., Yeromenko Yu., Kosyak V., Shpetnyi I., Kolesnyk M., Opanasyuk A., Iatsunskyi I., The Photovoltaic Effect of SnS/CdS heterostructures, *Proceeding of the 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017)*, September 10-15, 2017
  125. N. P. Klochko, G. S. Khrypunov, N. D. Volkova, V. R. Kopach, A. V. Momotenko, and V. N. Lyubov, “Structure and Properties of Electrodeposited Films and Film Stacks for Precursors of Chalcopyrite and Kesterite Solar Cells,” vol. 48, no. 4, pp. 539–548, 2014.
  126. D. Nam et al., “Composition variations in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films analyzed by X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, particle induced X-ray emission, photoluminescence, and Raman spectroscopy,” *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 109–113, 2014.
  127. Патент на корисну модель №116965. Заявка у 2016 13358 від 12.06.2017 «Спосіб отримання тонкоплівкових гетероперехідних структур n-SnS<sub>2</sub>/p-SnS методом лазерного опромінення вихідного матеріалу SnS<sub>2</sub>»